MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

I

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

Scanned with OKEN Scanner

MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

TABELE FIZICO-CHIMICE ŞI TEHNICE

VOLUMUL II

Prof. Dr. Ing. Costin D. Nenițescu

Laureat al Premiului de Stat

Ing. Viorica Ioan

EDITURA TEHNICĂ

1 9 5 2

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA I

TABELE FIZICO-CHIMICE ŞI TEHNICE

VOLUMUL I

Secţiunea I: **Elemente. Constante atomice şi moleculare** 1

Secţiunea II: **Compuşi anorganici** 117

Secţiunea III: **Compuşi organici** 318

Secţiunea IV: **Analiza chimică** 779

VOLUMUL II

Secţiunea V: **Densităţi şi solubilităţi** 1045

Secţiunea VI: **Termochimie şi termodinamică** 1251

Secţiunea VII: **Electricitate şi electrochimie** 1697

Secţiunea VIII: **Diverse proprietăţi fizice ale substanţelor** 1839

Secţiunea IX: **Diverse date tehnice şi practice** 1957

Secţiunea X: **Unităţi de măsură. Reguli matematice** 2064

Index 2112

Scanned with OKEN Scanner

SECŢIUNEA V

DENSITĂŢI ŞI SOLUBILITĂŢI

Cuprins

V-1. Densităţi ale substanţelor pure şi ale unor materiale tehnice 1047
V-1-a. Densitatea apei. 1047
V-1-b. Densitatea aerului uscat 1050
V-1-c. Densităţile unor gaze şi vapori 1051
V-1-d. Densitatea unor gaze şi substanţe volatile în stare lichidă şi solidă 1053
V-1-e. Densităţile unor faze coexistente 1054
V-1-f. Densităţile unor substanţe solide cu importanţă tehnică . . . 1062
V-1-g. Densităţi aparente şi densităţi în grămadă ale unor substanţe solide cu importanţă tehnică 1064

V-2. Densităţile soluţiilor 1065
V-2-a. Densităţile soluţiilor unor acizi anorganici în apă 1065
V-2-b. Densităţile soluţiilor unor baze anorganice în apă 1079
V-2-c. Densităţile soluţiilor unor elemente şi neelectroliţi anorganici în apă 1084
V-2-d. Densităţile soluţiilor unor săruri anorganice în apă. 1084
V-2-e. Densităţile soluţiilor unor săruri anorganice în apă. Sisteme ternare 1112
V-2-f. Densităţile unor soluţii de substanţe organice în apă. Alcooli . 1113
V-2-g. Densităţile unor soluţii de acizi organici în apă 1128
V-2-h. Densităţile soluţiilor unor săruri ale acizilor organici în apă . . 1131
V-2-i. Densităţile soluţiilor unor substanţe organice în apă 1136
V-2-j. Densităţile unor soluţii în disolvanţi neapoşi 1138
V-2-k. Variaţii de volum la diluare, neutralizare, amestecare 1139

V-3. Tabele ajută toare pentru determinarea areometrică a densităţilor . . . 1141
V-3-a. Convertirea densităţilor determinate cu densimetrul 1141
V-3-b. Corecţii de temperatură pentru densităţile produselor petrolifere. 1143
V-3-c. Convertirea gradelor Baumé (°Bé) şi a gradelor A.P.I. (°A.P.I.) în densităţi relative, d_t^t 1143
Note generale la tabelele V-1...V-3 1144
V-4. Solubilităţi: Substanţe anorganice 1158
V-4-a. Solubilităţi: Substanţe anorganice în apă 1158
V-4-b. Solubilităţi: Substanţe anorganice în disolvanţi anorganici neapoşi 1194
V-4-c. Solubilităţi: Substanţe anorganice în disolvanţi organici . . . 1196

Scanned with OKEN Scanner

V-5. Solubilităţi : Substanţe organice 1201
V-5-a. Solubilităţi : Substanţe organice în apă. 1201
V-5-b. Solubilităţi : Substanţe organice în apă şi în alţi disolvanţi . . 1210
V-5-c. Diagrame de solubilitate 1218
V-5-d. Solubilităţi : Componente de gudroane în toluen şi alcool absolut 1219

V-6. Coeficienţi de repartiţie 1220

V-7. Solubilitatea gazelor 1222
V-7-a. Solubilităţi : Gaze în metale 1223
V-7-b. Solubilităţi : Gaze în apă 1224
V-7-c. Solubilităţi : Gaze în disolvanti organici 1229
V-7-d. Solubilitatea gazelor în lichide folosite pentru închideri hidraulice în analiza gazelor 1230
V-7-e. Solubilităţi : Acetilenă în 400 cm³ soluţie saturată de NaCl, la diferite temperaturi 1231
Note generale la tabelele V-4...V-7 1231

V. DENSITĂŢI ŞI SOLUBILITĂŢI

V-1. DENSITĂŢI ALE SUBSTANŢELOR PURE ŞI ALE UNOR MATERIALE TEHNICE

V-1-a. Densitatea apei

V-1-a$_1$. Densitatea apei, ρ^t, în g/cm^3

Tabela aceasta cuprinde densităţile apei, între 0 °C şi 30,9 °C, din zecime în zecime de grad.

1 cm^3 fiind egal cu 0,999973 ml (v. secţiunea X), densitatea apei la temperatura densităţii maxime (3,98° ≅ 4,0 °C) este egală cu 0,999973 g/cm^3. Pentru buna utilizare a tabelelor V-1-a, vezi şi notele generale la tabelele V-1...V-3 (pag. 1144).

Grade	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,999 841	847	854	860	866	872	878	884	889	895
1	900	905	909	914	918	923	927	930	934	938
2	941	944	947	950	953	955	958	960	962	964
3	965	967	968	969	970	971	972	972	973	973
4	973	973	973	972	972	972	970	969	968	966
5	965	963	961	959	957	955	952	950	947	944
6	941	938	935	931	927	924	920	916	911	907
7	902	898	893	888	883	877	872	866	861	855
8	849	843	837	830	824	817	810	803	796	789
9	781	774	766	758	751	742	734	726	717	709
10	700	691	682	673	664	654	645	635	625	615
11	605	595	585	574	564	553	542	531	520	509
12	498	486	475	463	451	439	427	415	402	390
13	377	364	352	339	326	312	299	285	272	258
14	244	230	216	202	188	173	159	144	129	114
15	099	084	069	054	038	023	007	*991	*975	*959
16	0,998 943	926	910	893	877	860	843	826	809	792
17	774	757	739	722	704	686	668	650	632	613
18	595	576	558	539	520	501	482	463	444	424
19	405	385	365	345	325	305	285	265	244	224
20	203	183	162	141	120	099	078	056	035	013
21	0,997 992	970	948	926	904	882	860	837	815	792
22	770	747	724	701	678	655	632	608	585	561
23	538	514	490	466	442	418	394	369	345	320
24	296	271	246	221	196	171	146	120	095	069

V-1-a_1 (continuare)

grade	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	0,997 044	018	*992	*967	*941	*914	*888	*862	*836	*809
26	0,996 783	756	729	703	676	649	621	594	567	540
27	512	485	457	429	401	373	345	317	289	261
28	232	204	175	147	118	089	060	031	002	*973
29	0,995 944	914	885	855	826	796	766	736	706	676
30	646	616	586	555	525	494	464	433	402	371

V-1-a_2. Densitatea apei, d_4^t, în g/ml, şi volumul specific al apei la diferite temperaturi

Coloanele intitulate „Densitate" cuprind masele, în grame, ale unui mililitru de apă la diferite temperaturi, un mililitru de apă fiind definit ca volumul ocupat de un gram de apă la 4 °C (v. secţiunea X).

Coloanele intitulate „Volum" cuprind volumele, în ml, ocupate de 1 g de apă, la diferite temperaturi (volume specifice = $1/d$, în ml/g).

Temp. °C	Densitate	Volum	Temp. °C	Densitate	Volum
—10	0,99815	1,00186	19	0,99843	1,00157
—9	843	157	20	0,99823	1,00177
—8	869	131	21	802	198
—7	892	108	22	780	221
—6	912	088	23	756	244
—5	0,99930	1,00070	24	732	268
—4	945	055	25	0,99707	1,00294
—3	958	042	26	681	320
—2	970	031	27	654	347
—1	979	021	28	626	375
+0	0,99987	1,00013	29	597	405
1	993	007	30	0,99567	1,00435
2	997	003	31	537	466
3	999	001	32	505	497
4	1,00000	1,00000	33	473	530
5	0,99999	1,00001	34	440	563
6	997	003	35	0,99406	1,00598
7	993	007	36	371	633
8	988	012	37	336	669
9	981	019	38	299	706
10	0,99973	1,00027	39	262	743
11	963	037	40	0,99224	1,00782
12	952	048	41	186	821
13	940	060	42	147	861
14	927	073	43	107	901
15	0,99913	1,00087	44	066	943
16	897	103	45	0,99025	1,00985
17	880	120	46	0,98982	1,01028
18	862	138	47	940	072

Scanned with OKEN Scanner

V-1-a₂ (continuare)

Temp. °C	Densitate	Volum	Temp. °C	Densitate	Volum
48	0,98896	1,01116	100	0,95838	1,04343
49	852	162	110	0,9510	1,0515
50	0,98807	1,01207	120	0,9434	1,0601
51	762	254	130	0,9352	1,0693
52	715	301	140	0,9264	1,0794
53	669	349	150	0,9173	1,0902
54	621	398	160	0,9075	1,1019
55	0,98573	1,01448	170	0,8973	1,1145
60	324	705	180	0,8866	1,1279
65	059	979	190	0,8750	1,1429
70	0,97781	1,02270	200	0,8628	1,1590
75	489	576	210	0,850	1,177
80	0,97183	1,02899	220	0,837	1,195
85	0,96865	1,03237	230	0,823	1,215
90	534	590	240	0,809	1,236
95	192	959	250	0,794	1,259

V-1-a₃. Densităţile apei, d_4^t, la diferite temperaturi şi logaritmii lor

Tabela aceasta redă (întocmai ca şi tabela precedentă, însă pentru alte temperaturi şi cu precizie mai mare) densităţile apei în g/ml, pentru diferite temperaturi. Tabela este destinată în special pentru calculul densităţii substanţelor omogene (d_4^t), pornind dela greutăţile specifice (d_t^t) determinate experimental, prin procedeul arătat în notele generale la tabelele V-1...V-3 (pag. 1144). Pentru uşurarea acestui calcul sunt redaţi în tabelă şi logaritmii cu 7 zecimale ai densităţilor apei la temperaturile cuprinse între 0...34,5 °C.

°C	d_4^t	log d_4^t	°C	d_4^t	log d_4^t
+0,0	0,999868	9999426	7,5	0,999904	9999583
0,5	899	9562	8,0	876	9461
1,0	927	9682	8,5	844	9322
1,5	950	9783	9,0	808	9166
2,0	968	9861	9,5	769	8997
2,5	982	9922	10,0	727	8814
3,0	992	9966	10,5	681	8614
3,5	998	9991	11,0	632	8402
4,0	1,000000	0000000	11,5	580	8176
4,5	0,999998	9999991	12,0	525	7937
5,0	992	9966	12,5	466	7680
5,5	982	9922	13,0	404	7411
6,0	968	9861	13,5	339	7129
6,5	951	9787	14,0	271	6832
7,0	929	9692	14,5	200	6524

Scanned with OKEN Scanner

V-1-a₂ (continuare)

°C	d_4^t	log d_4^t	°C	d_4^t	log d_4^t
15,0	0,999126	9996203	25,0	0,997071	9987260
15,5	050	5872	25,5	0,996941	6694
16,0	0,998970	5524	26,0	810	6124
16,5	887	5164	26,5	676	5540
17,0	801	4789	27,0	539	4943
17,5	0,998713	9994407	27,5	400	4337
18,0	622	4012	28,0	259	3723
18,5	528	3603	28,5	116	3099
19,0	432	3185	29,0	0,995971	2467
19,5	332	2750	29,5	823	1821
20,0	230	2306	30,0	673	1167
20,5	126	1854	30,5	521	0504
21,0	019	1388	31,0	367	9979832
21,5	0,997909	0910	31,5	211	9151
22,0	797	0422	32,0	052	8458
22,5	682	998 9922	32,5	0,994892	7760
23,0	565	9412	33,0	729	7048
23,5	445	8889	33,5	564	6328
24,0	323	8358	34,0	398	5602
24,5	198	7814	34,5	229	4865

V-1-b. Densitatea aerului uscat

Tabela redă, în g/cm³, densităţile aerului, între temperaturile 10 şi 30 °C şi între presiunile 72...77 cm Hg. Pentru calculul acestei tabele s'a folosit formula :

$$\rho^t = \frac{0{,}001293}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \cdot \frac{p}{76},$$

în care t = grade C şi p = cm Hg.

t °C	Presiunea p în centimetri						Părţi proporţionale	
	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	17	
10	0,001182	0,001198	0,001215	0,001231	0,001247	0,001264	cm	
11	178	193	210	227	243	259	0,1	2
12	173	190	206	222	239	255	0,2	3
13	169	186	202	218	234	251	0,3	5
							0,4	7
							0,5	8
							0,6	10
14	0,001165	0,001181	0,001198	0,001214	0,001230	0,001246	0,7	12
15	161	177	193	210	226	242	0,8	14
16	157	173	189	205	221	238	0,9	15
17	153	169	185	201	217	233		

Scanned with OKEN Scanner

V-1-b (continuare)

t °C	Presiunea p în centimetri						Părţi proporţionale	
	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0		
							16	
18	0,001149	0,001165	0,001181	0,001197	0,001213	0,001229	cm	
19	145	161	177	193	209	225	0,1	2
20	141	157	173	189	205	221	0,2	3
21	137	153	169	185	201	216	0,3	5
							0,4	6
							0,5	8
							0,6	10
22	0,001134	0,001149	0,001165	0,001181	0,001197	0,001212	0,7	11
23	130	145	161	177	193	208	0,8	13
24	126	142	157	173	189	204	0,9	14
25	122	138	153	169	185	200	15	
							cm	
							0,1	1
26	0,001118	0,001134	0,001149	0,001165	0,001181	0,001196	0,2	3
27	115	130	146	161	177	192	0,3	4
28	111	126	142	157	173	188	0,4	6
29	107	123	138	153	169	184	0,5	7
							0,6	9
							0,7	10
							0,8	12
30	0,001104	0,001119	0,001134	0,001150	0,001165	0,001180	0,9	13

V-1-c. Densităţile unor gaze şi vapori

V-1-c$_1$. Densitatea şi densitatea relativă ale unor gaze şi vapori

Densitatea sau masa specifică, ρ, a unei substanţe omogene se defineşte ca masa unităţii de volum a acelei substanţe (v. detalii în notele la tabelele V-1...V-3). In cazul gazelor, densitatea ρ^{0}_{760} sau $\rho^{0}_{1\ atm.}$ se exprimă în grame la litru (valoare numerică egală cu kilograme la metrul cub), gazul aflându-se în momentul măsurătorii, în condiţii normale de temperatură şi presiune (adică la $t = 0$ °C şi $p = 760$ mm Hg).

Prin *densitate relativă faţă de aer*, d^{0}_{aer}, se înţelege raportul dintre masa unui volum din acel gaz şi masa unui volum egal de aer, având aceeaşi temperatură şi presiune. Greutatea specifică relativă este un număr pur, fără dimensiune.

Cum greutatea specifică a aerului uscat $\rho^{0}_{760} = 1{,}2929$, este evident că pentru un gaz oarecare:

$$\rho^{0}_{760} = d^{0}_{aer} \cdot 1{,}2929.$$

Denumire	Formulă	Densitate ρ^{0}_{760} g/l	Densitate d^{0}_{aer}
Acetilenă	C_2H_2	1,173	0,9073
Aer	—	1,2929	1,0000
Amoniac	NH_3	0,7710	0,5963

V-1-c₁ (continuare)

Denumire	Formulă	Densitate ρ^0_{760} g/l	Densitate d^0_{aer}
Argon	Ar	1,7837	1,3796
Arsen, *penta*fluorură	AsF_5	7,71	5,96
Azot	N_2	1,25055	0,96724
Azot (atm.)	—	1,2568	0,9721
Azot, oxid	NO	1,3402	1,0366
Azot, *proto*xid	N_2O	1,9778	1,5297
Bor, fluorură	BF_3	2,99	2,31
Bromhidric, acid	HBr	3,6445	2,8189
n-Butan	C_4H_{10}	2,5190	2,0854
iso-Butan	C_4H_{10}	2,673	2,067
Carbon, oxid	CO	1,2504	0,9671
Carbon, *bio*xid	CO_2	1,9769	1,5290
Carbon, oxisulfură	COS	2,72	2,10
Cian	C_2N_2	2,335	1,806
Clor	Cl_2	3,214	2,486
Clorhidric, acid	HCl	1,6392	1,2678
Clor-metil-silan	SiH_2ClCH_3	3,64	2,82
Clor, oxid	Cl_2O	3,89	3,01
Clor, *bio*xid	ClO_2	3,09	2,39
Clor-silan	SiH_3Cl	3,03	2,34
Clorură de metil	CH_3Cl	2,3076	1,7848
Clorură de nitrosil	NOCl	2,992	2,314
Clorură de nitroxil	NO_2Cl	2,57	1,99
Diclor-metil-silan	$SiHCl_2CH_3$	5,3	4,1
Digerman	Ge_2H_6	6,74	5,21
Dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	1,966	1,521
Dimetil-silan	$SiH_2(CH_3)_2$	2,73	2,11
Disilan	Si_2H_6	2,85	2,204
Etan	C_2H_6	1,3566	1,0493
Eter metilic	$(CH_3)_2O$	2,1098	1,6318
Etilenă	C_2H_4	1,2604	0,9749
Fluor	F_2	1,696	1,312
Fluor-metan	CH_3F	1,5452	1,1951
Fluorură de nitrosil	NOF	2,176	1,683
Fluorură de nitroxil	NO_2F	2,90	2,24
Fluorură de sulfuril	SO_2F_2	3,72	2,88
Fosfor, oxifluorură	POF_3	4,8	3,7
Fosfor, *tri*fluorură	PF_3	3,907	3,022
Fosfor, *penta*fluorură	PF_5	5,81	4,494
German	GeH_4	3,420	2,645
Heliu	He	0,17847	0,13804
Hidrogen	H_2	0,08988	0,06952
Hidrogen antimoniat	SbH_3	5,30	4,10
Hidrogen arseniat	AsH_3	3,484*	2,695*
Hidrogen fosforat	PH_3	1,5294	1,1829
Hidrogen seleniat	H_2Se	3,670	2,839
Hidrogen sulfurat	H_2S	1,539	1,190

*) Temperatura nespecificată, probabil 20 °C.

Scanned with OKEN Scanner

V-1-c₁ (continuare)

Denumire	Formulă	Densitate ρ°_{760} g/l	Densitate d°_{aer}
Hidrogen telurat	H_2Te	5,81	4,49
Iodhidric, acid	HJ	5,7891	4,4776
Kripton	Kr	3,708	2,868
Metan	CH_4	0,7168	0,5544
Metil-amină	CH_3NH_2	1,396	1,080
Metil-silan	SiH_3CH_3	2,08	1,61
Neon	Ne	0,90035	0,69638
Ozon	O_3	2,144	1,658
Oxigen	O_2	1,42904	1,10527
Propan	C_3H_8	2,020	1,562
Radon	Rn	9,73	7,526
Silan	SiH_4	1,44	1,114
Siliciu, *tetra*fluorură	SiF_4	4,684	3,623
Sulf, *hexa*fluorură	SF_6	6,50*	5,03*
Sulf, *bi*oxid	SO_2	2,9269	2,2638
Trifluor-silan	$SiHF_3$	3,86	2,99
Trimetil-amină	$(CH_3)_3N$	2,580	1,996
Trimetil-bor	$(CH_3)_3B$	2,52	1,95
Wolfram, *hexa*fluorură	WF_6	12,9	9,98
Xenon	Xe	5,851	4,525

*) Temperatura nespecificată, probabil 20 °C.

V-1-c₂. Densitatea unor vapori saturaţi, la punctul de fierbere normal

Substanţă	Temp. °C	Densitate g/cm³
Acetic, acid	118,5	0,00315
Apă	100,0	0,000596
Benzen	80,2	0,00275
Cloroform	61,2	0,00443
Eter	34,6	0,00311
Etilic, alcool	78,3	0,00164
Metilic, alcool	64,7	0,00121

V-1-d. Densitatea unor gaze şi substanţe volatile în stare lichidă şi solidă

Temperaturile notate cu * sunt temperaturile normale de fierbere. Consultaţi şi tabela V-1-e.

Substanţă	Lichid		Solid	
	°C	g/cm³	°C	g/cm³
Acetilenă	−23,5	0,52		
	+30,3	0,40		
Aer	−147	0,92		
Amoniac	−10,7	0,65		
	+16,3	0,61		
Argon	−187*	1,41	−233	1,65

Scanned with OKEN Scanner

V-1-d (continuare)

Substanţă	Lichid		Solid	
	°C	g/cm³	°C	g/cm³
Azot	—196 *	0,804	—253	1,03
Bioxid de carbon	—60	1,19	—79	1,53
	+20	0,77		
Bioxid de sulf	—10*	1,46		
	+20	1,38		
Clor	—33,6*	1,56		1,9
	+20	1,41		
Clorhidric, acid	—85,8	1,194		
Clorură de metil	+18	0,920		
Etan	—88	0,546		
Etilenă	—102	0,566		
	—21	0,41		
	+10	0,21		
Fluor	—187*	1,11		1,3
Fluorhidric, acid	+13,6	0,988		
Heliu	—269*	0,122		
Hidrogen	—253*	0,07	—260	0,076
Hidrogen fosforat, PH_3	—90	0,746		
Hidrogen sulfurat	—61	0,86		
Kripton	—146	2,6		
Metan	—164*	0,415		
Neon	—249,9 *	1,204		1,0
Oxigen	—205	1,25		
	—182,7*	1,14		
	—123	0,89		
Oxid de carbon	—190*	0,79		
Ozon	—183	1,71		
Trioxid de azot, N_2O_3	—20	1,0		
	+17	0,80		
Xenon	—109,1*	3,06		

V-1-e. Densităţile unor faze coexistente

Densităţile unor lichide pure şi ale vaporilor lor saturaţi, la diferite temperaturi, în g/cm³

V-1-e$_1$. Substanţe anorganice

Clor, Cl_2

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	1,4678	0,0128	100	1,109	0,1360
20	1,408	0,0226	110	1,059	0,1640
40	1,344	0,0384	120	0,998	0,206
60	1,275	0,0600	130	0,920	0,258
80	1,199	0,0910	140	0,750	0,405
			144 p.cr.	0,573	

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e$_1$ (continuare)

Amoniac, NH_3

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
—50	0,6954	0,0004	35	0,5879	0,01035
—45	0,6895	—	40	0,5811	0,01200
—40	0,6835	0,000645	45	0,5671	0,01500
—35	0,6775	—	50	0,5584	0,01605
—30	0,6715	0,001038	55	0,5495	—
—25	0,6654	—	60	0,5460	0,02058
—20	0,6593	0,001604	65	0,5310	—
—15	0,6532	—	70	0,5280	0,02645
—10	0,6469	0,002390	75	0,5111	—
—5	0,6405	—	80	0,5080	0,03311
0	0,6382	0,003452	85	0,4892	—
+5	0,6290	—	90	0,4874	0,04098
+10	0,6238	0,00480	95	0,4652	—
+15	0,6169	0,00566	100	0,4622	0,05208
20	0,6101	0,00662	110	0,433	0,07
25	0,6031	0,00772	120	0,38	0,102
30	0,5960	0,00900	130	0,324	0,151
			132,5 p.cr.	0,2364	

Bioxid de sulf, SO_2

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
—50	1,5572	—	50	1,2957	0,0220
—40	1,5331	—	60	1,2633	0,031
—30	1,5090	—	70	1,2289	0,038
—20	1,4846	—	80	1,1920	0,047
—10	1,4601	—	90	1,1524	0,0595
—5	1,4476	—	100	1,1100	0,075
0	1,4350	—	110	1,073	0,0945
+5	1,4223	0,006	120	1,023	0,120
+10	1,4095	0,0075	130	0,960	0,158
+20	1,3831	0,0105	140	0,885	0,210
30	1,3556	0,0120	150	0,760	0,298
40	1,3264	0,0175	155	0,600	0,385
			157,5 p.cr.	0,5240	

Bioxid de carbon, CO_2

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
—30	1,074	0,035	10	0,860	0,133
—20	1,030	0,053	15	0,816	0,158
—10	0,976	0,071	20	0,763	0,190
0	0,920	0,096	25	0,710	0,240
+5	0,890	0,114	30	0,598	0,334
			31,00 p.cr.	0,469	

V-1-e_2. Substanţe organice

Metan, CH_4

t °C	liq.	vap.
—100	0,3024	0,0431
—95	0,2857	0,0532
—90	0,2638	0,0679
—85	0,2288	0,0992
—82,25 p.cr.	0,1623	

Propan, C_3H_8

t °C	liq.	vap.
0	0,5306	—
5	0,5238	—
10	0,5168	—
17	0,5063	0,0168
20	0,5022	0,0182
24	0,4960	—
27	0,4918	—
38	—	0,0285
42	0,4664	—
48	—	0,0364
50	0,4512	0,0379
54	0,4430	—
56	0,4391	—

n-Butan, C_4H_{10}

t °C	liq.	vap.
—19,0	0,6207	—
—10,5	0,6121	—
0	0,5992	—
+8	0,5907	0,00379
+16	0,5820	0,00490
+24	0,5725	0,00605
32	0,5635	0,00756
40	0,5538	0,00948
48	0,5436	0,01200
56	0,5325	—

iso-Butan, C_4H_{10}

t °C	liq.	vap.
—20,7	0,6055	—
—11,2	0,5957	—
0	0,582	0,00435
+8	0,573	0,00554
+16	0,563	0,00703
+24	0,553	0,00898
32	0,543	0,0109
40	0,533	0,0134
48	0,522	—
56	0,511	—

n-Pentan, C_5H_{12}

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,64539	0,0008	110	0,5248	0,02024
10	0,6360	0,0012	120	0,5107	0,0250
20	0,6263	0,0017	130	0,4957	0,0310
30	0,6165	0,002451	140	0,4787	0,0386
40	0,6062	0,003361	150	0,4604	0,0476
50	0,5957	0,004545	160	0,4394	0,0591
60	0,5850	0,006020	170	0,4162	0,0735
70	0,5739	0,007862	180	0,3867	0,0935
80	0,5624	0,01012	190	0,3445	0,1269
90	0,5503	0,01289	195	0,3065	0,1609
100	0,5377	0,01626	197	0,2640	0,2005
			197,2 p.cr.	0,2323	

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e₂ (continuare)

iso-Pentan, C_5H_{12}

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,6393	0,0011	100	0,5278	0,02020
10	0,6295	0,001650	110	0,5140	0,02513
20	0,6196	0,002344	120	0,4991	0,03106
30	0,6092	0,003266	130	0,4826	0,03831
40	0,5988	0,004456	140	0,4642	0,04728
50	0,5881	0,005956	150	0,4445	0,05834
60	0,5769	0,007837	160	0,4206	0,07289
70	0,5656	0,01013	170	0,3914	0,09337
80	0,5540	0,01287	180	0,3498	0,1258
90	0,5413	0,01621	186	0,3082	0,1676
			187,8 p.cr.	0,2343	

n-Hexan, C_6H_{14}

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,6769	0,0002	130	0,5467	0,01504
10	0,6683	0,0004	140	0,5343	0,01866
20	0,6595	0,0006	150	0,5207	0,02299
30	0,6505	0,0009	160	0,5063	0,02833
40	0,6412	0,0013	170	0,4913	0,03472
50	0,6318	0,0018	180	0,4751	0,04228
60	0,6221	0,002488	190	0,4570	0,05155
70	0,6122	0,003367	200	0,4365	0,06329
80	0,6022	0,00446	210	0,4124	0,07899
90	0,5918	0,00585	220	0,3810	0,1011
100	0,5814	0,00754	230	0,3329	0,1405
110	0,5703	0,00956	233	0,3040	0,1638
120	0,5588	0,01202	234	0,2883	0,1807
			234,8 p.cr.	0,2344	

n-Heptan, C_7H_{16}

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,70048	0,00007	150	0,5598	0,01222
10	0,6920	0,0001	160	0,5481	0,01511
20	0,6836	0,0002	170	0,5359	0,01848
30	0,6751	0,0003	180	0,5232	0,02242
40	0,6665	0,0005	190	0,5096	0,02717
50	0,6579	0,0007	200	0,4952	0,03304
60	0,6491	0,0011	210	0,4793	0,04005
70	0,6402	0,001460	220	0,4616	0,04892
80	0,6311	0,002000	230	0,4414	0,06002
90	0,6218	0,002703	240	0,4177	0,07446
100	0,6124	0,003597	250	0,3877	0,09461
110	0,6027	0,004706	260	0,3457	0,1287
120	0,5926	0,006075	265	0,3059	0,1631
130	0,5821	0,007764	266,5	0,2819	0,1895
140	0,5711	0,009785	266,85 p.cr.	0,2341	

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e_2 (continuare)

n-Octan, C_8H_{18}

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,7184	—	160	0,5772	0,008591
20	0,7022	0,0001	180	0,5556	0,01316
40	0,6860	0,0002	200	0,5317	0,01965
50	0,6778	0,0003	220	0,5053	0,02874
60	0,6694	0,0004	240	0,4732	0,04237
80	0,6525	0,0009	260	0,4364	0,06223
100	0,6351	0,0017	280	0,3818	0,09833
120	0,6168	0,003247	290	0,3365	0,1346
140	0,5973	0,005405	296,2 p.cr.	0,2327	

Ciclohexan, C_6H_{12}

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,79675	—	190	0,5926	0,03140
40	0,7591	—	200	0,5780	0,03738
80	0,7206	0,002898	210	0,5626	0,04437
90	0,7106	0,003811	220	0,5456	0,05249
100	0,7003	0,004938	230	0,5271	0,06250
110	0,6898	0,006301	240	0,5063	0,07496
120	0,6791	0,007962	250	0,4820	0,09058
130	0,6680	0,009950	260	0,4533	0,1111
140	0,6565	0,01227	270	0,4125	0,1433
150	0,6448	0,01505	274	0,3891	0,1634
160	0,6325	0,01818	277	0,3642	0,1855
170	0,6200	0,02193	279	0,3393	0,2105
180	0,6067	0,02625	280 p.cr.	0,2735	

Etilenă, C_2H_4

t °C	liq.	vap.
—19,20	0,41313	0,051138
—10,93	0,38818	0,067215
—7,70	0,37721	0,076050
+5,84	0,30840	0,13266
+7,98	0,28726	0,15268
+9,5 p.cr.	0,21597	

Propilenă, C_3H_6

t °C	liq.	vap.
67	0,41	0,074
70	0,401	0,079
75	0,386	0,090
80	0,367	0,104
85	0,339	0,126
90	0,290	0,175
91	0,270	0,193

2-Butenă, C_4H_8

t °C	liq.	t °C	liq.	t °C	liq.
—20	0,6519	—5	0,6365	+10	0,6193
—15	0,6469	0	0,6309	+15	0,6135
—10	0,6419	+5	0,6252	20	0,6075

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e₂ (continuare)

Butadienă, C_4H_6

t °C	liq.	t °C	liq.	t °C	liq.
—20	0,6676	—4	0,6503	11	0,6324
—16	0,6634	0	0,6456	14	0,6286
—12	0,6592	3	0,6420	17	0,6249
—8	0,6549	7	0,6372	20	0,6212

Acetilenă, C_2H_2

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
—23,48	0,5185	0,0217	24,11	0,3814	0,0958
+6,11	0,4476	0,0528	29,07	0,3556	0,1163
+12,05	0,4295	0,0632	32,09	0,3315	0,1361
20,30	0,3987	0,0831	33,74	0,3146	0,1490
			+35,4 p.cr.	0.2315	

Benzen, C_6H_6

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,90006	0,0012	140	0,7440	0,01176
6	0,89290	—	160	0,7185	0,01734
10	0,88906	—	180	0,6906	0,02487
20	0,87865	0,0004	200	0,6605	0,03546
40	0,85672	0,0008	220	0,6255	0,05015
60	0,83269	0,0015	240	0,5851	0,07138
80	0,80788	0,00273	260	0,5328	0,1034
100	0,7927	0,00470	280	0,4514	0,1660
120	0,7692	0,00767	288,0	0,3856	—
			288,5 p.cr.	0,3045	

Toluen C_7H_8

t °C	liq.	vap.
190	0,687	0,022
200	0,672	0,026
210	0,658	0,030
220	0,644	0,035
230	0,630	0,040
240	0,614	0,048
250	0,594	0,057
260	0,574	0,066
270	0,554	0,076
280	0,534	0,085

***o*-Xilen, C_8H_{10}**

t °C	liq.	vap.
190	0,716	0,014
200	0,705	0,016
210	0,694	0,019
220	0,682	0,021
230	0,670	0,024
240	0,656	0,028
250	0,641	0,034
260	0,625	0,040
270	0,609	0,046
280	0,593	0,052

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e₂ (continuare)

m-Xilen, C_8H_{10}

t °C	liq.	vap.
190	0,640	0,020
200	0,678	0,023
210	0,666	0,026
220	0,654	0,030
230	0,642	0,034
240	0,629	0,038
250	0,615	0,043
260	0,600	0,048
270	0,585	0,054
280	0,570	0,060

p-Xilen, C_8H_{10}

t °C	liq.	vap.
190	0,620	0,028
200	0,612	0,030
210	0,603	0,032
220	0,594	0,035
230	0,585	0,038
240	0,575	0,041
250	0,562	0,045
260	0,548	0,051
270	0,534	0,057
280	0,520	0,062

Difenil, $C_{12}H_{10}$

t °C	liq.	vap.
93,3	0,9747	0,0000173
121,1	0,9525	0,000066
148,7	0,9304	0,000187
176,7	0,9074	0,000455
204,4	0,8849	0,000987
232,2	0,8620	0,001954
255,3	0,8424	0,003363
287,8	0,8126	0,00713
343,3	0,7577	0,01898
398,9	0,6933	0,03844
454,4	0,6103	0,07512
482,2	0,5539	0,10972

Clorură de metil, CH_3Cl

t °C	liq.	vap.
—40	1,025	0,001275
—30	1,008	0,001965
—20	0,990	0,002927
—10	0,972	0,004239
0	0,954	0,005984
10	0,934	0,008265
15	0,924	0,00963
20	0,914	0,01119
25	0,904	0,01294
30	0,894	0,01490
35	0,884	0,01709
40	0,874	0,01956

Cloroform, $CHCl_3$

t °C	liq.	vap.
207,5	—	0,1040
217,9	—	0,1184
232,7	0,9306	—
251,1	0,7988	—
251,2	—	0,2529
252,5	—	0,2370
252,8	0,7664	—
260,8	—	0,3282
261,6	0,6653	—
261,7	0,5812	—
262,2	0,5068	—
262,5 p.cr.	0,496	

Tetraclorură de carbon, CCl_4

t °C	liq.	vap.
0	1,63255	0,0003
20	1,5939	0,0008
60	1,5165	0,0033
80	1,4765	0,006083
100	1,4343	0,01027
130	1,3680	0,02037
160	1,2982	0,03650
190	1,2192	0,06250
220	1,1227	0,1040
250	0,9980	0,1754
280	0,7634	0,3597
283,15 p.cr.	0,5576	

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e₂ (continuare)

Clorbenzen, C_6H_5Cl

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	1,12786	0,00002	160	0,9480	0,006784
20	1,1062	0,0001	200	0,8955	0,01506
40	1,0846	0,0002	240	0,8356	0,03000
80	1,0419	0,0008	270	0,7834	0,04921
100	1,0193	0,0014	358,8	0,4400	—
130	0,9836	0,003384	359,2 p.cr.	0,3654	

Alcool metilic, CH_4O

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	0,8100	0,0000562	130	0,6770	0,009379
10	0,8008	0,0000996	140	0,6640	0,01216
20	0,7915	0,0001695	150	0,6495	0,01562
30	0,7825	0,0002772	160	0,6340	0,01994
40	0,7740	0,0004394	170	0,6160	0,02526
50	0,7650	0,0006739	180	0,5980	0,03186
60	0,7555	0,001006	190	0,5770	0,04010
70	0,7460	0,001465	200	0,5530	0,05075
80	0,7355	0,002084	210	0,5255	0,06521
90	0,7250	0,002907	220	0,4900	0,08635
100	0,7140	0,003984	230	0,4410	0,1187
110	0,7020	0,005376	234	0,4145	0,1381
120	0,6900	0,007142	238	0,3705	0,1681
			240 p.cr.	0,2722	

Etilen-oxid, C_2H_4O

t °C	liq.	t °C	liq.	t °C	liq.
0	0,891	20	0,864	40	0,834
5	0,884	25	0,857	50	0,819
10	0,878	30	0,850	55	0,812
15	0,871	35	0,842	60	0,804

Acid acetic, C_2H_4O

t °C	liq.	vap.	t °C	liq.	vap.
0	1,06970	—	200	0,8265	0,02052
20	1,0491	0,0000764	240	0,7571	0,04327
50	1,0175	0,0003100	270	0,6900	0,07365
80	0,9835	0,000959	300	0,5950	0,1331
120	0,9362	0,003271	320	0,4615	—
160	0,8829	0,00887	321,6 p.cr.	0,3506	

Scanned with OKEN Scanner

V-1-e₂ (continuare)

Alcool etilic. C_2H_6O

t °C	liq.	vap.
0	0,80625	0,000033
10	0,7979	0,000062
20	0,7894	0,000111
30	0,7810	0,000191
40	0,7722	0,000315
60	0,7541	0,000790
80	0,7348	0,00174
100	0,7157	0,00351
120	0,6925	0,00658
140	0,6631	0,01152
160	0,6329	0,01914
180	0,5984	0,03115
200	0,5568	0,0508
220	0,4958	0,0854
240	0,3825	0,1715
242,5	0,3419	0,2154
243,1 p.cr.		0,2755

Eter etilic. $C_4H_{10}O$

t °C	liq.	vap.
0	0,736	0,000827
10	0,7248	0,001264
20	0,7135	0,001870
40	0,6894	0,003731
70	0,6532	0,00892
100	0,6105	0,01867
120	0,5764	0,02934
150	0,5179	0,05551
170	0,4658	0,08731
190	0,3663	0,1620
193	0,3300	0,2012
143.1 p.cr.		0,2655

Acetonă, C_3H_6O

t °C	liq.	vap.
211,0	0,4787	—
212,5	—	0,0834
212,6	—	0,0905
217,7	—	0,0930
224,1	0,4251	—
234,6	—	0,1713
235,0	0,3258	—
235,5	0,2980	—
235,6	—	0,1821
235.6 p.cr.		0.252

Acid cianhidric, HCN

t °C	liq.	vap.
161,4	0,3949	—
168,5	0,3761	—
168,8	—	0,0744
179,2	—	0,1164
182,1	0,2868	0,1260
182,2	0,2608	—
182,3	0,2438	—
182,9	—	0,1740
183,2	0,2175	—
183,5	—	0,1786
183,5 p.cr.		0.195

V-1-f. Densităţile unor substanţe solide cu importanţă tehnică

Substanţă	Densitate g/cm³	Substanţă	Densitate g/cm³
Alamă	8,5...8,7	Asfalt	1,07...1,12
Alaun potasic	1,71	Aur	19,3
Aluminiu pur	2,69	Bachelită	1,335
Aluminiu turnat	2,56	Bazalt	2,7...3,2
Amidon	1,53	Bolus alba	2,2...2,5
Antracit	1,4...1,6	Bronz (6...20 Sn)	8,7...8,9
Ardezie	2,7	Bronz de aluminiu	7,7...8,35
Argilă	1,8...2,6	Bronz de clopote	8,81
Asbest	2,1...2,8	Bumbac, uscat la aer	1.54
Asbest-carton	1,2	Cânepă, uscată la aer	1,5

Scanned with OKEN Scanner

V-1-f (continuare)

Substanţă	Densitate g/cm³	Substanţă	Densitate g/cm³
Carborund	1,54...1,89	Lemn : uscat la aer	proaspăt
Cărbune amorf	1,7...1,9	Fag	0,66...0,83	0,85...1,12
Cărbune de lemn :		Frasin	0,57...0,94	0,70...1,14
umplut cu aer	0,4	Mesteacăn	0,51...0,77	0,80...1,09
fără aer	1,4...1,5	Molid	0,35...0,60	0,40...1,07
activat	1,86	Nuc	0,44...0,68	0,91...0,92
Cărbune de retortă	2,06	Pin	0,31...0,76	0,38...1,08
Cărbuni minerali	1,3...1,6	Plop	0,39...0,59	0,61...1,07
Carbură de calciu	2,21	Salcâm	0,58...0,85	0,75...1
Cauciuc brut	0,92...0,96	Salcie	0,49...0,59	0,78
Chihlimbar	1,0...1,1	Stejar	0,69...1,3	0,92...1,28
Clei	1,27	Tei	0,32...0,59	0,58...0,87
Cocs de gaz	1,67	Ulm	0,56...0,82	0,78...1,18
Cocs de petrol	1,39	Linoleum	1,15...1,30
Cocs de turnătorie	1,90	Marmoră	2,52...2,85
Colofoniu	1,09	Metal alb de lagăre	7,1...10,1
Corindon	3,95	Mică	2,65...3,2
Cristal de stâncă	2,65	Miniu	8,6...9,1
Cuarţ	2,71	Case	1,7...2,0
Cuarţ-sticlă	2,20	Oţel turnat	7,86
Diamant	3,514	Păcură asfaltoasă	0,940...0,950
Dolomită	2,1...2,95	Păcură parafinoasă	0,900...0,920
Duraluminiu	2,6...2,8	Parafină	0,87...0,91
Electron (metal)	1,80...1,83	Piatră de var	1,9...2,8
Feldspat (ortoclaz)	2,53...2,58	Piele cu grăsime	1,02
Fer pur	7,86	Piele uscată	1,32...1,42
Fildeş	1,83...1,92	Porţelan	2,48...2,61
Fluorită	3,1...3,2	Potasă caustică uscată	2,1
Fontă	7,70...7,85	Răşină de molid	1,09
Fontă topită	7,0...7,25	Sare (NaCl)	2,164
Gips	2,6	Seu	0,9...0,97
Grafit	1,9...2,3	Sgură Thomas	3,4
Granit	2,26...2,67	Silice	2,2...2,6
Grăsimi	0,92...0,94	Smirghel	4,0
Gumă arabică	1,31...1,45	Sodă caustică, 22 % apă	2,0
Gutapercă	0,96...0,99	Sticlă (butelie verde)	2,6
Hârtie	0,7...1,1	Sticlă Crown	2,45...2,70
Hornblendă	3,0	Sticlă Flint	3,15...3,90
In, uscat la aer	1,5	Sticlă-geam	2,4...2,6
Kieselgur	2,66	Talc	2,7
Lână, uscată la aer	1,32	Ţipirig	1,5...1,6
Lemn : uscat la aer	proaspăt	V2A-oţel	7,9
Anin	0,42...0,68	0,63...1,1	Widia-metal	14,4
Brad	0,37...0,75	0,77...1,23	Zahăr	1,61

Note la tabela V-1-f. In prezenta tabelă figurează substanţe neunitare, cu importanţă tehnică. Densităţile substanţelor pure se găsesc în tabelele II-1-a şi III-2, ale grăsimilor în tabela III-3-a, ale uleiurilor eterice în tabela III-4.

Scanned with OKEN Scanner

V-1-g. Densităţi aparente şi densităţi în grămadă ale unor substanţe solide cu importanţă tehnică

Substanţă	Greutate volumetrică t/m³	Volum în grămadă m³/t
Argilă proaspăt săpată	1,67...1,85	0,54 ...0,60
Argilă uscată	1,5...1,6	0,625...0,667
Asfalt (masă pentru bătut)	2,12	0,47
Bazalt	3,20	0,31
Beton	1,80...2,45	0,408...0,555
Beton 1 :12	2,05	0,49
Beton cu pietriş de calcar	2,0	0,5
Beton cu pietriş de granit	2,2	0,45
Caolin	2,20	0,455
Cărămidă foarte poroasă	0,71...0,81	1,23...1,41
Cărămizi roşii de mână	1,37...1,54	0,65...0,73
Cărămizi roşii de maşină	1,67	0,60
Cărămizi refractare	1,54	0,65
Cărbune brun bucăţi, uscat la aer	0,65...0,78	1,28...1,54
Cărbuni de lemn din lemn moale	0,15	6,67
Cărbuni de lemn din lemn tare	0,22	4,55
Cărbuni minerali	0,72...0,86	1,116...1,39
Ciment	0,82...1,95	0,50...1,22
Cenuşă	0,90	1,11
Cocs de gaz	0,36...0,47	2,13...2,78
Cocs metalurgic	0,38...0,53	1,88...2,63
Cretă	1,826	0,385...0,555
Făină	0,4...0,5	2,0...2,5
Gips ars	1,81	0,552
Gips cernut	1,25	0,80
Gips în placă cu plută inclusă	0,685	1,47
Gips turnat uscat	0,97	1,03
Kieselgur cărămizi arse	0,30...0,45	2,22...3,33
Kieselgur pulbere	0,27...0,35	2,86...3,71
Lemn de brad în stivă	0,32	3,125
Lemn de fag în stivă	0,40	2,50
Lemn de stejar în stivă	0,42	2,38
Marnă	2,3...2,5	0,40...0,435
Minereu de fer	2,40	0,42
Mortar de var proaspăt	1,75...1,80	0,555...0,572
Mortar de var uscat	1,60...1,65	0,606...0,626
Nisip de râu	1,52...1,64	0,61...0,66
Nisip pentru forme, bătut	1,65	0,61
Nisip pentru forme, în grămadă	1,20	0,83
Pământ argilos bătut, proaspăt	2,00	0,50
Pământ argilos bătut, uscat	1,60...1,90	0,526...0,626
Pământ slab uscat	1,3	0,74
Piatră de var	2,0	0,5
Piatră ponce naturală	0,37...0,90	1,11...2,70
Plută	0,2...0,35	2,86...5

Scanned with OKEN Scanner

V-1-g (continuare)

Substanță	Greutate volumetrică t/m³	Volum în grămadă m³/t
Sare grunji	0,745	1,344
Sare măcinată	1,015	0,985
Sgură de cuptor înalt, 30 mm	0,36	2,78
Sgură de cuptor înalt, 2...5 mm	0,36	2,78
Sgură de cuptor înalt, amestec	0,304	3,29
Trass măcinat	0,95	1,05
Var ars	0,9	1,3
Var gras ars pulbere	0,50	2,0
Var stins	1,15...1,25	0,80...0,87
Var stins terci	1,20...1,40	0,715...0,833
Zăpadă afânată, proaspăt ninsă	0,06...0,2	5...17
Zăpadă apoasă	0,20...0,80	1,25...5
Zidărie de cărămidă, proaspătă	1,57...1,63	0,606...0,637
Zidărie de cărămidă, uscată	1,42...1,46	0,685...0,705

V-2. DENSITĂȚILE SOLUȚIILOR

Indicația Δd, care apare în multe din tabelele acestui capitol, servește pentru a se calcula d_4^{15}, atunci când s'a determinat d_4^t, la o temperatură t °C, puțin diferită de 15 °C, sau invers, pentru a calcula d_4^t, cu ajutorul valorii d_4^{15} din tabelă. Se aplică formula :

$$d_4^{15} = d_4^t + \Delta d(t-15).$$

V-2-a. Densitățile soluțiilor unor acizi anorganici în apă

1. HF (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
2	1,005	20,10	20	1,070	214,00
4	1,012	40,48	24	1,084	260,16
6	1,021	61,26	28	1,096	306,88
8	1,028	82,24	32	1,107	354,24
10	1,036	103,60	36	1,118	402,48
12	1,043	125,16	40	1,128	448,32
14	1,050	147.00	42	1,134	476,28
16	1,057	169,12	44	1,139	501,16
18	1,064	191,52	50	1,155	577,50

2. Densitățile soluțiilor de acid clorhidric în apă

d_4^{15}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$	°Bé	%-greut. HCl	g/l HCl	10 cm³ consumă cm³ 1 N NaOH
1,000	0,21	0,0	0,16	1,6	0,4
1,005	0,22	0,7	1,15	12	3,2
1,010	0,23	1,4	2,14	22	6,0
1,015	0,25	2,1	3,12	32	8,8
1,020	0,26	2,7	4,13	42	11,5

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	°Bé	%-greut. HCl	g/l HCl	10 cm³ consumă cm³ 1 *N* NaOH
1,025	0,27	3,4	5,15	53	14,5
1,030	0,28	4,1	6,15	63	17,3
1,035	0,29	4,7	7,15	74	20,3
1,040	0,30	5,4	8,16	85	23,3
1,045	0,32	6,0	9,16	96	26,3
1,050	0,33	6,7	10,17	107	29,3
1,055	0,34	7,4	11,18	118	32,3
1,060	0,36	8,0	12,19	129	35,3
1,065	0,37	8,7	13,19	140	38,3
1,070	0,38	9,4	14,17	152	41,7
1,075	0,39	10,0	15,16	163	44,7
1,080	0,40	10,6	16,15	174	47,7
1,085	0,42	11,2	17,13	186	50,9
1,090	0,43	11,9	18,11	197	54,0
1,095	0,44	12,4	19,06	209	57,3
1,100	0,45	13,0	20,01	220	60,3
1,105	0,46	13,6	20,97	232	63,6
1,110	0,48	14,2	21,92	243	66,6
1,115	0,49	14,9	22,86	255	69,9
1,120	0,50	15,4	23,82	267	73,2
1,125	0,51	16,0	24,78	279	76,5
1,130	0,53	16,5	25,74	291	79,7
1,135	0,54	17,1	26,70	302	82,8
1,140	0,55	17,7	27,66	315	86,3
1,1425	0,56	18,0	28,14	321	88,0
1,145	0,56	18,3	28,61	328	89,9
1,150	0,57	18,8	29,57	340	93,2
1,152	0,58	19,0	29,95	345	94,6
1,155	0,59	19,3	30,55	353	96,7
1,160	0,60	19,8	31,52	366	100,2
1,163	0,61	20,0	32,10	374	102,2
1,165	0,62	20,3	32,49	379	103,9
1,170	0,64	20,9	33,46	391	107,2
1,171	0,65	21,0	33,65	394	108,0
1,175	0,66	21,4	34,42	404	110,8
1,180	0,68	22,0	35,39	418	114,7
1,185	0,70	22,5	36,31	430	117,9
1,190	0,72	23,0	37,23	443	121,3
1,195	0,74	23,5	38,16	456	125,0
1,200	0,76	24,0	39,11	469	128,7

3. Densităţile soluţiilor saturate de acid clorhidric în apă, la diferite temperaturi

t °C	*d*	%HCl	*t* °C	*d*	%HCl
0	1,2257	45,15	14	1,2074	42,83
4	1,2265	44,36	18	1,2064	42,34
8	1,2185	43,83	23	1,2014	41,54
12	1,2148	43,28			

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

4. HBr (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)
1	1,0053	0,21	24	1,1961	0,47
2	1,0124	0,22	28	1,2367	0,52
4	1,0269	0,24	30	1,2580	0,54
6	1,0417	0,25	35	1,3150	0,62
8	1,0568	0,27	40	1,3772	0,70
10	1,0723	0,28	45	1,4446	0,80
12	1,0883	0,30	50	1,5173	0,89
14	1,1048	0,32	55	1,5953	0,99
16	1,1219	0,34	60	1,6787	1,10
18	1,1396	0,37	65	1,7675	1,22
20	1,1579	0,40			

5. HJ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)
1	1,0054	0,22	24	1,2059	0,44
2	1,0127	0,23	28	1,2503	0,48
4	1,0277	0,26	30	1,2737	0,50
6	1,0431	0,28	35	1,3357	0,57
8	1,0589	0,29	40	1,4029	0,64
10	1,0751	0,30	45	1,4755	0,72
12	1,0918	0,31	50	1,5600	—
14	1,1091	0,33	55	1,6550	—
16	1,1270	0,35	60	1,7700	—
18	1,1456	0,37	65	1,9010	—
20	1,1649	0,40			

6. $HClO_3$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0044	10	1,0594	18	1,1130
2	1,0103	12	1,0723	20	1,1273
4	1,0222	14	1,0856	22	1,1419
6	1,0344	16	1,0991	24	1,1568
8	1,0468				

7. $HClO_4$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0050	16	1,0995	40	1,2991
2	1,0109	18	1,1135	45	1,3521
4	1,0228	20	1,1279	50	1,4103
6	1,0348	24	1,1581	55	1,4733
8	1,0471	28	1,1900	60	1,5389
10	1,0597	32	1,2239	65	1,6059
12	1,0726	36	1,2603	70	1,6736
14	1,0859				

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

8. Densităţile soluţiilor de acid sulfuric în apă

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)		°Bé	%-greut.		g/l		10 cm³ consumă cm³ 1 *N* NaOH
	10...14°	16...20°		SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	
1,000	—	—	0	0,07	0,09	1	1	0,2
1,005	0,16	0,18	0,7	0,77	0,95	8	9	1,8
1,010	0,17	0,21	1,4	1,28	1,57	13	16	3,3
1,015	0,18	0,23	2,1	1,88	2,30	19	23	4,7
1,020	0,18	0,26	2,7	2,47	3,03	25	31	6,3
1,025	0,21	0,27	3,4	3,07	3,76	32	39	7,9
1,030	0,23	0,29	4,1	3,67	4,49	38	46	9,4
1,035	0,25	0,30	4,7	4,27	5,23	44	54	11,0
1,040	0,28	0,32	5,4	4,87	5,96	51	62	12,6
1,045	0,31	0,32	6,0	5,45	6,67	57	70	14,2
1,050	0,33	0,33	6,7	6,02	7,37	63	77	15,7
1,055	0,34	0,34	7,4	6,59	8,07	70	85	17,3
1,060	0,36	0,37	8,0	7,16	8,77	76	93	18,9
1,065	0,37	0,39	8,7	7,73	9,48	82	101	20,6
1,070	0,38	0,41	9,4	8,32	10,19	89	109	22,2
1,075	0,40	0,43	10,0	8,90	10,90	96	117	23,8
1,080	0,41	0,44	10,6	9,47	11,60	103	125	25,5
1,085	0,42	0,45	11,2	10,04	12,30	109	133	27,1
1,090	0,44	0,47	11,9	10,60	12,99	116	142	28,9
1,095	0,45	0,48	12,4	11,16	13,67	122	150	30,5
1,100	0,47	0,49	13,0	11,71	14,35	129	158	32,2
1,105	0,48	0,50	13,6	12,27	15,03	136	166	33,9
1,110	0,49	0,51	14,2	12,82	15,71	143	175	35,7
1,115	0,51	0,53	14,9	13,36	16,36	149	183	37,3
1,120	0,52	0,54	15,4	13,89	17,01	156	191	38,9
1,125	0,55	0,56	16,0	14,42	17,66	162	199	40,6
1,130	0,56	0,57	16,5	14,95	18,31	169	207	42,2
1,135	0,56	0,58	17,1	15,48	18,96	176	215	43,8
1,140	0,57	0,59	17,7	16,01	19,61	183	223	45,4
1,145	0,59	0,60	18,3	16,54	20,26	189	231	47,1
1,150	0,60	0,60	18,8	17,07	20,91	196	239	48,7
1,155	0,60	0,61	19,3	17,59	21,55	203	248	50,6
1,160	0,61	0,62	19,8	18,11	22,19	210	257	52,3
1,165	0,62	0,62	20,3	18,64	22,83	217	266	54,2
1,170	0,63	0,63	20,9	19,16	23,47	224	275	56,1
1,175	0,64	0,64	21,4	19,69	24,12	231	283	57,7
1,180	0,64	0,65	22,0	20,21	24,76	238	292	59,6
1,185	0,65	0,66	22,5	20,73	25,40	246	301	61,4
1,190	0,66	0,66	23,0	21,26	26,04	253	310	63,2
1,195	0,67	0,67	23,5	21,78	26,68	260	319	65,1
1,200	0,68	0,68	24,0	22,30	27,32	268	328	66,9
1,205	0,68	0,68	24,5	22,82	27,95	275	337	68,7
1,210	0,69	0,68	25,0	23,33	28,58	282	346	70,6
1,215	0,70	0,68	25,5	23,84	29,21	290	355	72,4
1,220	0,70	0,69	26,0	24,36	29,84	297	364	74,2

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$		°Bé	%-greut.		g/l		10 cm³ consumă cm³ 1 N NaOH
	10...14°	16...20°		SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	
1,225	0,71	0,70	26,4	24,88	30,48	305	373	76,1
1,230	0,72	0,70	26,9	25,39	31,11	312	382	77,9
1,235	0,72	0,71	27,4	25,88	31,70	320	391	79,7
1,240	0,72	0,72	27,9	26,35	32,28	327	400	81,5
1,245	0,72	0,72	28,4	26,83	32,86	334	409	83,3
1,250	0,72	0,73	28,8	27,29	33,43	341	418	85,1
1,255	0,72	0,74	29,3	27,76	34,00	348	426	86,9
1,260	0,72	0,74	29,7	28,22	34,57	356	435	88,7
1,265	0,73	0,74	30,2	28,69	35,14	363	444	90,6
1,270	0,74	0,74	30,6	29,15	35,71	370	453	92,6
1,275	0,74	0,74	31,1	29,62	36,29	377	462	94,3
1,280	0,74	0,74	31,5	30,10	36,87	385	472	96,3
1,285	0,75	0,74	32,0	30,57	37,45	393	481	98,1
1,290	0,76	0,74	32,4	31,04	38,03	400	490	100,0
1,295	0,76	0,74	32,8	31,52	38,61	408	500	102,0
1,300	0,76	0,74	33,3	31,99	39,19	416	510	104,0
1,305	0,76	0,74	33,7	32,46	39,77	424	519	105,9
1,310	0,76	0,74	34,2	32,94	40,35	432	529	108,0
1,315	0,76	0,74	34,6	33,41	40,93	439	538	109,8
1,320	0,76	0,75	35,0	33,88	41,50	447	548	111,8
1,325	0,76	0,76	35,4	34,35	42,08	455	557	113,6
1,330	0,76	0,76	35,8	34,81	42,66	463	567	115,6
1,335	0,76	0,76	36,2	35,27	43,20	471	577	117,5
1,340	0,76	0,76	36,6	35,71	43,74	479	586	119,4
1,345	0,77	0,76	37,0	36,14	44,28	486	596	121,4
1,350	0,78	0,76	37,4	36,58	44,82	494	605	123,4
1,355	0,78	0,76	37,8	37,02	45,35	502	614	125,2
1,360	0,78	0,76	38,2	37,45	45,88	509	624	127,2
1,365	0,78	0,76	38,6	37,89	46,41	517	633	129,1
1,370	0,78	0,76	39,0	38,32	46,94	525	643	131,1
1,375	0,79	0,77	39,4	38,75	47,47	533	653	133,1
1,380	0,80	0,78	39,8	39,18	48,00	541	662	135,0
1,385	0,80	0,79	40,1	39,62	48,53	549	672	137,0
1,390	0,80	0,80	40,5	40,05	49,06	557	682	139,0
1,395	0,80	0,79	40,8	40,48	49,59	565	692	141,1
1,400	0,80	0,78	41,2	40,91	50,11	573	702	143,1
1,405	0,80	0,78	41,6	41,33	50,63	581	711	145,0
1,410	0,80	0,78	42,0	41,76	51,15	589	721	147,0
1,415	0,80	0,79	42,3	42,17	51,66	597	730	149,0
1,420	0,80	0,80	42,7	42,57	52,15	604	740	151,0
1,425	0,81	0,80	43,1	42,96	52,63	612	750	152,9
1,430	0,82	0,80	43,4	43,36	53,11	620	759	154,9
1,435	0,82	0,81	43,8	43,75	53,59	628	769	156,9
1,440	0,82	0,82	44,1	44,14	54,07	636	779	158,8
1,445	0,82	0,82	44,4	44,53	54,55	643	789	160,8
1,450	0,82	0,82	44,8	44,92	55,03	651	798	162,7

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$		°Bé	%-greut.		g/l		10 cm³ consumă cm³ 1N NaOH
	10...14°	16...20°		SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	
1,455	0,83	0,82	45,1	45,31	55,50	659	808	164,7
1,460	0,83	0,82	45,4	45,69	55,97	667	817	166,6
1,465	0,84	0,82	45,8	46,07	56,43	675	827	168,6
1,470	0,84	0,82	46,1	46,45	56,90	683	837	170,6
1,475	0,84	0,83	46,4	46,83	57,37	691	846	172,5
1,480	0,84	0,83	46,8	47,21	57,83	699	856	174,5
1,485	0,84	0,84	47,1	47,57	58,29	707	866	176,5
1,490	0,85	0,84	47,4	47,95	58,75	715	876	178,6
1,495	0,86	0,84	47,8	48,34	59,22	723	886	180,7
1,500	0,86	0,84	48,1	48,73	59,70	731	896	182,7
1,505	0,86	0,84	48,4	49,12	60,18	739	906	184,7
1,510	0,87	0,84	48,7	49,51	60,65	748	916	186,8
1,515	0,88	0,84	49,0	49,89	61,12	756	926	188,8
1,520	0,88	0,85	49,4	50,28	61,59	764	936	190,8
1,525	0,88	0,86	49,7	50,66	62,06	773	946	192,9
1,530	0,88	0,87	50,0	51,04	62,53	781	957	195,0
1,535	0,88	0,88	50,3	51,43	63,00	789	967	197,1
1,540	0,89	0,88	50,6	51,78	63,43	797	977	199,2
1,545	0,89	0,88	50,9	52,12	63,85	805	987	201,2
1,550	0,89	0,88	51,2	52,46	64,26	813	997	203,1
1,555	0,89	0,89	51,5	52,79	64,67	821	1007	205,1
1,560	0,89	0,90	51,8	53,22	65,20	830	1017	207,3
1,565	0,89	0,90	52,1	53,59	65,65	839	1027	209,4
1,570	0,90	0,90	52,4	53,95	66,09	847	1038	211,6
1,575	0,90	0,90	52,7	54,32	66,53	856	1048	213,7
1,580	0,90	0,90	53,0	54,65	66,95	864	1058	215,7
1,585	0,91	0,90	53,3	55,03	67,40	872	1068	217,8
1,590	0,92	0,90	53,6	55,37	67,83	880	1078	219,8
1,595	0,92	0,90	53,9	55,73	68,26	889	1089	222,0
1,600	0,92	0,91	54,1	56,09	68,70	897	1099	224,1
1,605	0,92	0,92	54,4	56,44	69,13	906	1110	226,3
1,610	0,93	0,92	54,7	56,79	69,56	914	1120	228,3
1,615	0,94	0,92	55,0	57,15	70,00	923	1131	230,5
1,620	0,94	0,93	55,2	57,49	70,42	931	1141	232,6
1,625	0,94	0,94	55,5	57,84	70,85	940	1151	234,6
1,630	0,94	0,94	55,8	58,18	71,27	948	1162	236,8
1,635	0,95	0,94	56,0	58,53	71,70	957	1172	238,9
1,640	0,96	0,94	56,3	58,88	72,12	966	1182	241,0
1,645	0,96	0,94	56,6	59,22	72,55	975	1193	243,2
1,650	0,96	0,94	56,9	59,57	72,97	983	1204	245,4
1,655	0,96	0,95	57,1	59,92	73,40	992	1215	247,7
1,660	0,96	0,96	57,4	60,26	73,82	1000	1225	249,7
1,665	0,96	0,96	57,7	60,61	74,24	1009	1236	252,0
1,670	0,97	0,96	57,9	60,95	74,66	1017	1246	254,3
1,675	0,98	0,96	58,2	61,29	75,08	1026	1257	256,5
1,680	0,99	0,96	58,4	61,63	75,50	1035	1268	258,5

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

d_4^{15}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$		°Bé	%-greut.		g/l		10 cm³ consumă cm³ 1N NaOH
	10...14°	16...20°		SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	
1,685	1,00	0,96	58,7	61,96	75,94	1043	1278	260,5
1,690	1,00	0,97	58,9	62,29	76,38	1053	1289	262,8
1,695	1,00	0,97	59,2	62,64	76,76	1062	1301	265,3
1,700	1,00	0,98	59,5	63,00	77,17	1071	1312	267,5
1,705	1,01	0,99	59,7	63,35	77,60	1080	1323	269,8
1,710	1,02	1,00	60,0	63,70	78,04	1089	1334	272,9
1,715	1,03	1,01	60,2	64,07	78,48	1099	1346	274,4
1,720	1,04	1,02	60,4	64,43	78,92	1108	1357	276,7
1,725	1,04	1,03	60,6	64,78	79,36	1118	1369	279,1
1,730	1,04	1,04	60,9	65,14	79,80	1127	1381	281,6
1,735	1,04	1,04	61,1	65,50	80,24	1136	1392	283,8
1,740	1,07	1,04	61,4	65,86	80,68	1145	1404	286,3
1,745	1,08	1,04	61,6	66,22	81,12	1156	1416	288,7
1,750	1,09	1,05	61,8	66,58	81,56	1165	1427	290,9
1,755	1,10	1,06	62,1	66,94	82,00	1175	1439	293,4
1,760	1,10	1,08	62,3	67,30	82,44	1185	1452	295,9
1,765	1,10	1,10	62,5	67,76	83,01	1196	1465	298,7
1,770	1,11	1,10	62,8	68,17	83,51	1207	1478	301,4
1,775	1,12	1,10	63,0	68,60	84,02	1218	1491	304,0
1,780	1,12	1,10	63,2	68,98	84,50	1228	1504	306,6
1,785	1,12	1,10	63,5	69,47	85,10	1240	1519	309,7
1,790	1,12	1,10	63,7	69,96	85,70	1252	1534	312,7
1,795	1,11	1,10	64,0	70,45	86,30	1265	1549	315,9
1,800	1,10	1,10	64,2	70,96	86,92	1277	1564	318,8
1,805	1,10	1,10	64,4	71,50	87,60	1291	1581	322,3
1,810	1,09	1,09	64,6	72,08	88,30	1305	1598	325,8
1,815	1,08	1,08	64,8	72,96	89,16	1322	1618	329,9
1,820	1,08	1,08	65,0	73,51	90,05	1338	1639	334,2
1,825	1,08	1,06	—	74,29	91,00	1356	1661	338,7
1,830	1,06	1,06	—	75,19	92,10	1376	1685	343,5
1,835	1,05	1,03	65,7	76,38	93,56	1402	1717	350,1
1,840	1,02	1,02	65,9	78,04	95,60	1436	1759	358,7
1,8405	1,02	1,02	—	78,33	95,95	1441	1765	359,8
1,8410	1,02	1,01	—	78,69	96,38	1448	1774	361,7
1,8415	1,02	1,00	—	79,47	97,35	1463	1792	365,3
1,8410	1,02	1,00	—	80,16	98,20	1476	1808	368,6
1,8405	1,02	1,00	—	80,43	98,52	1481	1814	369,8
1,8400	—	—	—	80,59	98,72	1483	1816	370,2
1,8395	—	—	—	80,75	98,90	1484	1817	370,5
1,8390	—	—	—	80,93	99,12	1488	1823	371,7
1,8385	—	—	—	81,08	99,31	1490	1826	372,3

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

9. Densitățile acidului sulfuric fumans

% SO_2 liber	% SO_3 total	% H_2SO_4 de 100 %	% H_2SO_4 de 98 % *)	% H_2SO_4 de 93,19 % **)	d_4^{20}	d_4^{25}
0	81,63	100,00	102,04	107,31	—	1,8186
1	81,82	100,23	102,27	107,55	—	—
2	82,00	100,45	102,50	107,79	1,8612	1,8270
3	82,18	100,67	102,73	108,03	—	—
4	82,37	100,90	102,96	108,28	1,8691	1,8360
5	82,55	101,13	103,19	108,52	—	—
6	82,73	101,35	103,42	108,76	1,8780	1,8425
7	82,92	101,58	103,65	109,00	—	—
8	83,10	101,80	103,88	109,24	1,8891	1,8498
9	83,29	102,03	104,11	109,48	—	—
10	83,47	102,25	104,34	109,72	1,8992	1,8565
11	83,65	102,47	104,57	109,96	—	—
12	83,84	102,70	104,80	110,21	1,9115	1,8627
13	84,02	102,92	105,03	110,45	—	—
14	84,20	103,15	105,26	110,69	1,9163	1,8692
15	84,39	103,38	105,49	110,93	—	—
16	84,57	103,60	105,71	111,17	1,9209	1,8756
17	84,75	103,82	105,94	111,41	—	—
18	84,94	104,05	106,17	111,65	1,9238	1,8830
19	85,12	104,27	106,40	111,90	—	—
20	85,31	104,50	106,63	112,14	1,9275	1,8919
21	85,49	104,73	106,86	112,38	—	—
22	85,67	104,95	107,09	112,62	1,9308	1,9020
23	85,86	105,18	107,32	112,86	—	—
24	86,04	105,40	107,55	113,10	1,9331	1,9092
25	86,22	105,62	107,78	113,34	—	—
26	86,41	105,85	108,01	113,59	1,9357	1,9158
27	86,59	106,07	108,24	113,83	—	—
28	86,78	106,30	108,47	114,07	1,9399	1,9220
29	86,96	106,53	108,70	114,31	—	—
30	87,14	106,75	108,93	114,55	1,9470	1,9280
31	87,33	106,98	109,16	114,79	—	—
32	87,51	107,20	109,39	115,03	1,9521	1,9338
33	87,69	107,42	109,62	115,28	—	—
34	87,88	107,65	109,85	115,52	1,9570	1,9405
35	88,06	107,87	110,08	115,76	—	—
36	88,24	108,10	110,31	116,00	1,9601	1,9474
37	88,43	108,33	110,54	116,24	—	—
38	88,61	108,55	110,76	116,48	1,9628	1,9535
39	88,80	108,78	110,99	116,73	—	—
40	88,98	109,00	111,22	116,97	1,9653	1,9584
41	89,16	109,22	111,45	117,21	—	—
42	89,35	109,45	111,68	117,45	1,9673	1,9612

*) Aproximativ tipul A după STAS 97-49.

**) Idem, tipul C.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

% SO_3 liber	% SO_3 total	% H_2SO_4 de 100%	% H_2SO_4 de 98% *)	% H_2SO_4 de 93,19% **)	d_4^{20}	d_4^{35}
43	89,53	109,67	111,91	117,69	—	—
44	89,71	109,90	112,14	117,93	1,9694	1,9643
45	89,90	110,13	112,37	118,17	—	—
46	90,08	110,35	112,60	118,41	—	1,9672
47	90,27	110,58	112,83	118,66	—	—
48	90,45	110,80	113,06	118,90	—	1,9702
49	90,63	111,02	113,29	119,14	—	—
50	90,82	111,25	113,52	119,38	—	1,9733
51	91,00	111,48	113,75	119,62	—	—
52	91,18	111,70	113,98	119,86	—	1,9749
53	91,37	111,93	114,21	120,11	—	—
54	91,55	112,15	114,44	120,35	—	1,9760
55	91,73	112,37	114,67	120,59	—	—
56	91,92	112,60	114,90	120,83	—	1,9772
57	92,10	112,82	115,13	121,07	—	—
58	92,29	113,05	115,36	121,31	—	1,9754
59	92,47	113,28	115,59	121,55	—	—
60	92,65	113,50	115,82	121,79	—	1,9738
61	92,84	113,73	116,05	122,04	—	—
62	93,02	113,95	116,28	122,28	—	1,9709
63	93,20	114,17	116,51	122,52	—	—
64	93,39	114,40	116,74	122,76	—	1,9672
65	93,57	114,62	116,96	123,00	—	—
66	93,76	114,85	117,19	123,24	—	1,9636
67	93,94	115,08	117,42	123,49	—	—
68	94,12	115,30	117,65	123,73	—	1,9600
69	94,31	115,53	117,88	123,97	—	—
70	94,49	115,75	118,11	124,21	—	1,9550
71	94,67	115,97	118,34	124,45	—	—
72	94,86	116,20	118,57	124,69	—	1,9502
73	95,04	116,42	118,80	124,93	—	—
74	95,22	116,65	119,03	125,18	—	1,9442
75	95,41	116,88	119,26	125,42	—	—
76	95,59	117,10	119,49	125,66	—	1,9379
77	95,78	117,33	119,72	125,90	—	—
78	95,96	117,55	119,95	126,14	—	1,9315
79	96,14	117,77	120,18	126,38	—	—
80	96,33	118,00	120,41	126,62	—	1,9251
81	96,51	118,22	120,64	126,86	—	—
82	96,69	118,45	120,87	127,11	—	1,9183
83	96,88	118,68	121,10	127,35	—	—
84	97,06	118,90	121,23	127,59	—	1,9115
85	97,25	119,13	121,56	127,83	—	—
86	97,43	119,35	121,79	128,07	—	1,9046
87	97,61	119,57	122,02	128,31	—	—

*) Aproximativ tipul A după STAS 97-49.
**) Idem, tipul C.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

% SO_3 liber	% SO_3 total	% H_2SO_4 de 100 %	% H_2SO_4 de 98 % *)	% H_2SO_4 de 93,19 % **)	d_4^{20}	d_4^{25}
88	97,80	119,80	122,25	128,56	—	1,8965
89	97,98	120,03	122,48	128,80	—	—
90	98,16	120,25	122,70	129,04	—	1,8888
91	98,35	120,48	122,93	129,28	—	—
92	98,53	120,70	123,16	129,52	—	1,8800
93	98,71	120,92	123,39	129,76	—	—
94	98,90	121,15	123,62	130,00	—	1,8712
95	99,08	121,37	123,85	130,25	—	—
96	99,27	121,60	124,08	130,49	—	1,8605
97	99,45	121,83	124,31	130,73	—	—
98	99,63	122,05	124,54	130,97	—	1,8488
99	99,82	122,28	124,77	131,21	—	—
100	100,00	122,50	125,00	131,45	—	1,8370

*) Aproximativ tipul A după STAS 97-49.
**) Idem, tipul C.

10. Prepararea soluţiilor de acid sulfuric de diferite concentraţii dintr'un acid sulfuric cu densitatea, $d_4^{15} = 1{,}85$ şi apă

100 grame H_2O, la 15...20 °C, dau cu a grame H_2SO_4 ($d_4^{15} = 1{,}85$) un acid cu densitatea b.

a	b	a	b	a	b
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	570	1,778
100	1,398	340	1,710	580	1,779
110	1,420	350	1,714	590	1,780
120	1,438	360	1,719	600	1,782

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

11. SO_2 în H_2O (15,5°)

% SO_2	% H_2SO_3	$d_4^{15,5}$	g/l SO_2	% SO_2	% H_2SO_3	$d_4^{15,5}$	g/l SO_2
1	1,281	1,0041	10,041	6	7,686	1,0292	60,246
2	2,562	1,0091	20,082	8	10,248	1,0393	80,328
4	5,124	1,0191	40,164	10	12,81	1,0493	100,41

12. H_2SeO_4 (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0059	14	1,1101	48	1,4892
2	1,0136	18	1,1455	56	1,614
4	1,0291	24	1,2026	64	1,761
6	1,0447	32	1,2874	72	1,932
8	1,0605	40	1,3819	80	2,122
10	1,0766				

13. Densitățile soluțiilor de acid azotic în apă

d_4^{15}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	°Bé	100 g conțin grame		1 litru conține kg		10 cm^3 consumă cm^3 1 *N* NaOH
			N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3	
1,000		0	0,08	0,10	0,001	0,001	0,2
1,005	1,4	0,7	0,85	1,00	0,008	0,010	1,6
1,010	1,6	1,4	1,62	1,90	0,016	0,019	3,0
1,015	1,8	2,1	2,39	2,80	0,024	0,028	4,4
1,020	2,0	2,7	3,17	3,70	0,032	0,038	6,0
1,025	2,2	3,4	3,94	4,60	0,040	0,047	7,5
1,030	2,3	4,1	4,71	5,50	0,049	0,057	9,1
1,035	2,5	4,7	5,47	6,38	0,057	0,066	10,5
1,040	2,7	5,4	6,22	7,26	0,065	0,075	11,9
1,045	2,9	6,0	6,97	8,13	0,073	0,085	13,5
1,050	3,0	6,7	7,71	8,99	0,081	0,094	14,9
1,055	3,1	7,4	8,43	9,84	0,089	0,104	16,5
1,060	3,2	8,0	9,15	10,68	0,097	0,113	17,9
1,065	3,3	8,7	9,87	11,51	0,105	0,123	19,5
1,070	3,5	9,4	10,57	12,33	0,113	0,132	21,0
1,075	3,7	10,0	11,27	13,15	0,121	0,141	22,4
1,080	3,9	10,6	11,96	13,95	0,129	0,151	24,0
1,085	4,0	11,2	12,64	14,74	0,137	0,160	25,4
1,090	4,2	11,9	13,31	15,53	0,145	0,169	26,8
1,095	4,3	12,4	13,99	16,32	0,153	0,179	28,4
1,100	4,5	13,0	14,67	17,11	0,161	0,188	29,8

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$	°Bé	100 g conţin grame		1 litru conţine kg		10 cm^3 consumă cm^3 1 *N* NaOH
			N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3	
1,105	4,6	13,6	15,34	17,89	0,170	0,198	31,4
1,110	4,8	14,2	16,00	18,67	0,178	0,207	32,8
1,115	4,9	14,9	16,67	19,45	0,186	0,217	34,4
1,120	5,1	15,4	17,34	20,23	0,194	0,227	36,0
1,125	5,3	16,0	18,00	21,00	0,202	0,236	37,5
1,130	5,4	16,5	18,66	21,77	0,211	0,246	39,1
1,135	5,5	17,1	19,32	22,54	0,219	0,256	40,7
1,140	5,7	17,7	19,98	23,31	0,228	0,266	42,2
1,145	5,8	18,3	20,64	24,08	0,237	0,276	43,8
1,150	6,0	18,8	21,29	24,84	0,245	0,286	45,4
1,155	6,1	19,3	21,94	25,60	0,254	0,296	47,0
1,160	6,3	19,8	22,60	26,36	0,262	0,306	48,6
1,165	6,4	20,3	23,25	27,12	0,271	0,316	50,2
1,170	6,6	20,9	23,90	27,88	0,279	0,326	51,8
1,175	6,8	21,4	24,54	28,63	0,288	0,336	53,4
1,180	6,9	22,0	25,18	29,38	0,297	0,347	55,0
1,185	7,0	22,5	25,83	30,13	0,306	0,357	56,6
1,190	7,2	23,0	26,47	30,88	0,315	0,367	58,2
1,195	7,4	23,5	27,10	31,62	0,324	0,378	60,0
1,200	7,5	24,0	27,74	32,36	0,333	0,388	61,6
1,205	7,6	24,5	28,36	33,09	0,342	0,399	63,3
1,210	7,7	25,0	28,99	33,82	0,351	0,409	65,0
1,215	7,8	25,5	29,61	34,55	0,360	0,420	66,7
1,220	8,0	26,0	30,24	35,28	0,369	0,430	68,3
1,225	8,2	26,4	30,88	36,03	0,378	0,441	70,0
1,230	8,3	26,9	31,53	36,78	0,387	0,452	71,6
1,235	8,5	27,4	32,17	37,53	0,397	0,463	73,5
1,240	8,6	27,9	32,82	38,29	0,407	0,475	75,4
1,245	8,8	28,4	33,47	39,05	0,417	0,486	77,1
1,250	8,9	28,8	34,13	39,82	0,427	0,498	79,1
1,255	9,1	29,3	34,78	40,58	0,437	0,509	80,8
1,260	9,2	29,7	35,44	41,34	0,447	0,521	82,7
1,265	9,4	30,2	36,09	42,10	0,457	0,533	84,7
1,270	9,5	30,6	36,75	42,87	0,467	0,544	86,4
1,275	9,8	31,1	37,41	43,64	0,477	0,556	88,3
1,280	9,9	31,5	38,07	44,41	0,487	0,568	90,1
1,285	10,0	32,0	38,73	45,18	0,498	0,581	92,3
1,290	10,1	32,4	39,39	45,95	0,508	0,593	94,2
1,295	10,3	32,8	40,05	46,72	0,519	0,605	96,0
1,300	10,4	33,3	40,71	47,49	0,529	0,617	98,0
1,305	10,5	33,7	41,37	48,26	0,540	0,630	100,0
1,310	10,7	34,2	42,06	49,07	0,551	0,643	102,0
1,315	10,8	34,6	42,76	49,89	0,562	0,656	104,1
1,320	11,0	35,0	43,47	50,71	0,573	0,669	106,2
1,325	11,2	35,4	44,17	51,53	0,585	0,683	108,4
1,330	11,3	35,8	44,89	52,37	0,597	0,697	110,6

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$	°Bé	100 g conţin grame		1 litru conţine kg		10 cm³ consumă cm³ 1 *N* NaOH
			N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3	
1,3325	11,4	36,0	45,26	52,80	0,603	0,704	111,8
1,335	11,5	36,2	45,62	53,22	0,609	0,711	113,0
1,340	11,6	36,6	46,35	54,07	0,621	0,725	115,2
1,345	11,7	37,0	47,08	54,93	0,633	0,739	117,2
1,350	11,9	37,4	47,82	55,79	0,645	0,753	119,6
1,355	12,0	37,8	48,57	56,66	0,658	0,768	122,0
1,360	12,1	38,2	49,35	57,57	0,671	0,783	124,3
1,365	12,3	38,6	50,13	58,48	0,684	0,798	126,8
1,370	12,4	39,0	50,91	59,39	0,698	0,814	129,3
1,375	12,6	39,4	51,69	60,30	0,711	0,829	131,8
1,380	12,7	39,8	52,52	61,27	0,725	0,846	134,4
1,3833	12,8	40,0	53,08	61,92	0,735	0,857	136,2
1,385	12,9	40,1	53,35	62,24	0,739	0,862	137,0
1,390	13,0	40,5	54,20	63,23	0,753	0,879	139,6
1,395	13,0	40,8	55,07	64,25	0,768	0,896	142,4
1,400	13,1	41,2	55,97	65,30	0,783	0,914	145,2
1,405	13,4	41,6	56,92	66,40	0,800	0,933	148,2
1,410	13,5	42,0	57,87	67,50	0,816	0,952	151,2
1,415	13,6	42,3	58,83	68,63	0,832	0,971	154,2
1,420	13,7	42,7	59,83	69,80	0,849	0,991	157,4
1,425	13,8	43,1	60,84	70,98	0,867	1,011	160,6
1,430	13,9	43,4	61,86	72,17	0,885	1,032	163,8
1,435	14,0	43,8	62,91	73,39	0,903	1,053	167,0
1,440	14,1	44,1	64,01	74,68	0,921	1,075	170,5
1,445	14,3	44,4	65,13	75,98	0,941	1,098	174,2
1,450	14,4	44,8	66,25	77,28	0,961	1,121	178,0
1,455	14,5	45,1	67,38	78,60	0,981	1,144	181,5
1,460	14,6	45,4	68,56	79,98	1,001	1,168	185,2
1,465	14,8	45,8	69,79	81,42	1,023	1,193	189,4
1,470	15,0	46,1	71,06	82,90	1,045	1,219	193,1
1,475	15,2	46,4	72,39	84,45	1,068	1,246	197,5
1,480	15,4	46,8	73,76	86,05	1,092	1,274	202,0
1,485	15,5	47,1	75,18	87,70	1,116	1,302	207,8
1,490	15,7	47,4	76,80	89,60	1,144	1,335	211,8
1,495	15,8	47,8	78,52	91,60	1,174	1,369	217,0
1,500	16,0	48,1	80,65	94,09	1,210	1,411	224,0
1,502	16,1	—	81,50	95,08	1,224	1,428	226,2
1,504	16,2	—	82,29	96,00	1,238	1,444	229,0
1,505	16,2	48,4	82,63	96,39	1,244	1,451	230,0
1,506	16,3	—	82,94	96,76	1,249	1,457	231,0
1,508	16,4	48,5	83,58	97,50	1,260	1,470	233,2
1,510	16,5	48,7	84,09	98,10	1,270	1,481	235,0
1,512	16,6	—	84,46	98,53	1,277	1,490	236,2
1,514	16,7	—	84,78	98,90	1,283	1,497	237,5
1,515	16,8	49,0	84,92	99,07	1,287	1,501	238,0
1,516	16,9	—	85,04	99,21	1,289	1,504	238,5
1,518	17,0	—	85,26	99,46	1,294	1,510	239,5
1,520	17,2	49,4	85,44	99,67	1,299	1,515	240,5

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

14. Corecţii pentru densitatea acidului azotic care conţine bioxid de azot (NO_2)

Pentru a afla densitatea unui acid azotic, cu un conţinut cunoscut de NO_2 liber şi cu $d \geqslant 1{,}49$, se scade din densitatea determinată corecţia A, din tabelă, corespunzătoare procentului de NO_2.

% NO_2	A	% NO_2	A	% NO_2	A	% NO_2	A	% NO_2	A	% NO_2	A
0,25	0,5	2,50	14,3	4,75	30,5	7,00	46,5	9,00	60,0	11,00	73,0
0,50	0,8	2,75	16,3	5,00	32,3	7,25	47,2	9,25	61,6	11,25	74,5
0,75	1,5	3,00	18,0	5,25	33,7	7,50	50,0	9,50	63,3	11,50	76,0
1,00	3,0	3,25	19,9	5,50	36,0	7,75	51,7	9,75	65,0	11,75	77,5
1,25	4,8	3,50	21,7	5,75	37,8	8,00	53,3	10,00	66,0	12,00	78,5
1,50	6,8	3,75	23,5	6,00	39,5	8,25	55,0	10,25	68,2	12,25	80,5
1,75	7,8	4,00	25,3	6,25	41,8	8,50	56,6	10,50	69,8	12,50	82,0
2,00	10,5	4,25	26,9	6,50	43,0	8,75	58,3	10,75	71,4	12,75	83,5
2,25	12,5	4,50	28,8	6,75	44,8						

15. H_3PO_4

% H_3PO_4	% P_2O_5	d_4^{10}	d_4^{20}	g/l H_3PO_4 la 20°	% H_3PO_4	% P_2O_5	d_4^{10}	d_4^{20}	g/l H_3PO_4 la 20°
1	0,726	1,0054	1,0038	10,038	20	14,520	1,1167	1,1134	222,680
2	1,452	1,0109	1,0092	20,184	24	17,420	1,1431	1,1395	273,480
4	2,904	1,0219	1,0200	40,800	28	20,330	1,1705	1,1665	326,620
6	4,356	1,0330	1,0309	61,854	30	21,780	1,1846	1,1805	354,150
8	5,808	1,0442	1,0420	83,360	35	25,41	1,221	1,2160	425,600
10	7,260	1,0557	1,0532	105,320	40	29,040	1,259	1,2540	501,600
12	8,712	1,0673	1,0647	127,764	45	32,670	1,299	1,2930	581,850
14	10,160	1,0792	1,0764	150,696	50	36,300	1,341	1,3350	667,500
16	11,620	1,0914	1,0884	174,144	55	39,930	1,385	1,3790	758,540
18	13,070	1,1039	1,1008	198,014	60	43,560	1,432	1,4260	855,600

16. H_3AsO_4 (15°)

% H_3AsO_4	% As_2O_5	d_4^{15}	g/l		% H_3AsO_4	% As_2O_5	d_4^{15}	g/l	
			H_3AsO_4	As_2O_5				H_3AsO_4	As_2O_5
1	0,810	1,0057	10,06	8,143	24	19,4	1,1785	282,8	229,0
2	1,62	1,0124	20,25	16,39	26	21,1	1,1961	311,0	251,8
4	3,24	1,0260	41,04	33,23	28	22,7	1,2143	340,0	275,3
6	4,86	1,0398	62,39	50,51	30	24,3	1,2331	369,9	299,5
8	6,48	1,0538	84,30	68,26	35	28,3	1,2829	449,0	363,6
10	8,10	1,0681	106,8	86,48	40	32,4	1,3370	534,8	433,0
12	9,72	1,0826	129,9	105,2	45	36,4	1,3959	628,2	508,6
14	11,3	1,0975	153,7	124,4	50	40,5	1,4602	730,1	591,1
16	13,0	1,1128	178,0	144,2	55	44,5	1,5304	841,7	681,5
18	14,6	1,1285	203,1	164,5	60	48,6	1,6070	964,2	780,7
20	16,2	1,1447	228,9	185,4	65	52,6	1,6904	1099	889,6
22	17,8	1,1614	255,5	206,9	70	56,7	1,7811	1247	1009

Scanned with OKEN Scanner

V-2-a (continuare)

17. H_2SiF_6 (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$
1	1,007	16	1,136
2	1,015	18	1,154
4	1,031	20	1,173
6	1,048	24	1,212
8	1,065	28	1,252
10	1,082	32	1,293
12	1,100	34	1,314
14	1,117		

18. H_3BO_3 (20°)

%	d_4^{20}
1	1,0022
2	1,0056
3	1,0091
4	1,0136

19. CrO_3 (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,006	10,06	20	1,163	232,6
2	1,014	20,28	24	1,200	288,0
4	1,030	41,20	28	1,240	347,2
6	1,045	62,70	30	1,260	378,0
8	1,060	84,80	35	1,313	459,6
10	1,076	107,6	40	1,371	548,4
12	1,093	131,2	45	1,435	645,8
14	1,110	155,4	50	1,505	752,5
16	1,127	180,3	55	1,581	869,6
18	1,145	206,1	60	1,663	997,8

20. WO_3 (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$
1	1,008	12	1,118	28	1,331
2	1,017	14	1,141	32	1,397
4	1,036	16	1,165	36	1,468
6	1,055	18	1,190	40	1,548
8	1,076	20	1,216	44	1,637
10	1,097	24	1,272		

V-2-b. Densitățile soluțiilor unor baze anorganice în apă

1. LiOH (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$
1	1,0102	0,20	6	1,0650	0,26
2	1,0217	0,21	8	1,0862	0,29
4	1,0437	0,23	10	1,1072	0,32

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

V-2-b (continuare)

2. Densităţile soluţiilor de hidroxid de sodiu în apă

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	°Bé	% Na_2O	% NaOH	g/l Na_2O	g/l NaOH	10 cm³ consumă cm³ acid 1 *N*
1,000	0,15	0,00	0,06	0,08	0,61	0,78	0,2
1,010	0,20	1,44	0,68	0,95	7,42	9,57	2,4
1,020	0,22	2,84	1,42	1,83	14,48	18,69	4,7
1,030	0,26	4,22	2,12	2,72	21,68	27,97	7,0
1,040	0,29	5,58	2,79	3,61	29,07	37,51	9,4
1,050	0,32	6,91	3,49	4,51	36,66	47,30	11,8
1,060	0,34	8,21	4,18	5,41	44,40	57,29	14,3
1,070	0,36	9,49	4,88	6,31	52,29	67,47	16,9
1,080	0,38	10,74	5,58	7,21	60,31	77,81	19,5
1,090	0,40	11,97	6,27	8,10	68,42	88,28	22,1
1,100	0,42	13,18	6,96	9,00	76,73	99,00	24,8
1,110	0,43	14,37	7,67	9,90	85,18	109,91	27,5
1,120	0,45	15,54	8,37	10,80	93,76	120,98	30,2
1,130	0,46	16,68	9,07	11,70	102,49	132,24	33,1
1,140	0,47	17,81	9,77	12,60	111,35	143,67	35,9
1,150	0,48	18,91	10,47	13,50	120,35	155,29	38,8
1,160	0,49	20,00	11,16	14,40	129,49	167,09	41,8
1,170	0,49	21,07	11,85	15,32	138,88	179,20	44,8
1,180	0,50	22,12	12,55	16,22	148,09	191,35	47,8
1,190	0,51	23,15	13,25	17,12	157,86	203,69	50,9
1,200	0,52	24,17	13,96	18,02	167,52	216,24	54,1
1,210	0,53	25,16	14,67	18,93	177,50	229,03	57,3
1,220	0,53	26,15	15,37	19,83	187,47	241,90	60,5
1,230	0,54	27,11	16,07	20,73	197,61	254,98	63,7
1,240	0,55	28,06	16,77	21,64	207,92	268,29	67,1
1,250	0,55	29,00	17,47	22,55	218,40	281,81	70,5
1,260	0,56	29,92	18,18	23,46	229,04	295,53	73,9
1,270	0,56	30,83	18,88	24,36	239,80	309,42	77,4
1,280	0,56	31,72	19,59	25,28	250,73	323,52	80,9
1,290	0,57	32,60	20,30	26,19	261,86	337,89	84,5
1,300	0,60	33,46	21,01	27,11	273,14	352,44	88,1
1,310	0,60	34,31	21,73	28,03	284,66	367,19	91,8
1,320	0,60	35,15	22,45	28,96	296,30	382,32	95,6
1,330	0,60	35,98	23,17	29,90	308,16	397,63	99,4
1,340	0,60	36,79	23,90	30,84	320,26	413,24	103,3
1,350	0,60	37,59	24,64	31,79	332,61	429,18	107,3
1,360	0,62	38,38	25,38	32,74	345,11	445,30	111,3
1,370	0,63	39,16	26,11	33,70	357,76	461,62	115,4
1,380	0,63	39,93	26,86	34,66	370,69	478,31	119,6
1,390	0,65	40,68	27,62	35,64	383,90	495,35	123,8
1,400	0,66	41,43	28,38	36,62	397,29	512,64	128,2
1,410	0,66	42,16	29,14	37,60	410,92	530,22	132,6
1,420	0,66	42,89	29,92	38,60	424,79	548,12	137,0
1,430	0,66	43,60	30,69	39,61	438,93	566,37	141,6
1,440	0,69	44,31	31,48	40,62	453,35	584,97	146,2
1,450	0,70	45,00	32,28	41,65	468,03	603,91	151,0

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-b (continuare)

d_4^{15}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$	°Bé	% Na_2O	% NaOH	g/l		10 cm³ consumă cm³ acid 1 *N*
					Na_2O	NaOH	
1,460	0,70	45,68	33,08	42,69	483,01	623,24	155,8
1,470	0,70	46,36	33,89	43,73	498,18	642,82	160,7
1,480	0,70	47,03	34,70	44,77	513,53	662,63	165,7
1,490	0,70	47,68	35,51	45,81	529,03	682,61	170,7
1,500	0,73	48,33	36,32	46,86	544,79	702,96	175,7
1,510	0,73	49,97	37,13	47,92	560,74	723,53	180,9
1,520	—	49,60	37,95	48,97	570,85	744,33	186,1

3. Densităţile soluţiilor de hidroxid de potasiu în apă

d_4^{15}	°Bé	% K_2O	% KOH	g/l		10 cm³ consumă cm³ acid 1 *N*
				K_2O	KOH	
1,000	0,00	0,08	0,10	0,82	0,98	0,17
1,010	1,44	0,995	1,18	10,05	11,97	2,13
1,020	2,84	1,91	2,27	19,47	23,17	4,13
1,030	4,22	2,82	3,36	29,06	34,60	6,17
1,040	5,58	3,73	4,44	38,81	46,20	8,24
1,050	6,91	4,64	5,52	48,70	57,98	10,34
1,060	8,21	5,55	6,60	58,79	69,99	12,48
1,070	9,49	6,45	7,68	69,00	82,14	14,64
1,080	10,74	7,35	8,75	79,33	94,45	16,84
1,090	11,97	8,23	9,79	89,66	106,73	19,02
1,100	13,18	9,13	10,86	100,38	119,50	21,30
1,110	14,37	10,01	11,92	111,10	132,27	23,58
1,120	15,54	10,89	12,97	122,01	145,25	25,89
1,130	16,68	11,78	14,03	133,11	158,54	28,46
1,140	17,81	12,65	15,07	144,21	171,80	30,60
1,150	18,91	13,51	16,09	155,36	185,03	32,97
1,160	20,00	14,37	17,10	166,64	198,38	35,36
1,170	21,07	15,22	18,12	178,11	212,03	37,80
1,180	22,12	16,08	19,14	189,75	225,89	40,27
1,190	23,15	16,93	20,16	201,52	239,90	42,76
1,200	24,17	17,78	21,16	213,31	253,94	45,27
1,210	25,16	18,62	22,17	225,32	268,24	47,81
1,220	26,15	19,45	23,16	237,33	282,53	50,63
1,230	27,11	20,28	24,15	249,49	297,01	52,94
1,240	28,06	21,11	25,13	261,73	311,58	55,54
1,250	29,00	21,93	26,11	274,12	326,34	58,17
1,260	29,92	22,75	27,10	286,05	341,46	60,70
1,270	30,83	23,56	28,07	299,21	356,49	63,49
1,280	31,72	24,36	29,00	311,81	371,20	66,17
1,290	32,60	25,16	29,95	324,57	386,39	68,88
1,300	33,46	25,95	30,90	337,38	401,65	71,60
1,310	34,31	26,74	31,84	350,36	417,09	74,35
1,320	35,15	27,53	32,78	363,42	432,64	77,12
1,330	35,98	28,32	33,71	376,61	448,34	79,92
1,340	36,79	29,09	34,63	389,83	464,08	82,72

Scanned with OKEN Scanner

V-2-b (continuare)

d_4^{15}	°Bé	% K_2O	% KOH	g/l K_2O	g/l KOH	10 cm³ consumă cm³ acid 1 N
1,350	37,59	29,86	35,55	403,15	479,94	85,55
1,360	38,38	30,63	36,46	416,56	495,91	88,40
1,370	39,16	31,39	37,37	430,09	512,01	91,27
1,380	39,93	32,16	38,28	443,76	528,29	94,17
1,390	40,68	32,92	39,19	457,55	544,71	97,10
1,400	41,43	33,68	40,08	471,32	561,12	100,03
1,410	42,16	34,42	40,97	485,30	577,73	102,98
1,420	42,89	35,17	41,87	499,38	594,50	105,97
1,430	43,60	35,91	42,75	513,46	611,27	108,96
1,440	44,31	36,64	43,62	527,66	628,17	111,97
1,450	45,00	37,38	44,50	541,96	645,19	115,01
1,460	45,68	38,11	45,37	556,36	662,33	118,06
1,470	46,36	38,83	46,23	570,86	679,59	121,14
1,480	47,03	39,55	47,09	585,37	696,86	124,22
1,490	47,68	40,27	47,94	600,02	714,31	127,33
1,500	48,33	40,98	48,79	614,73	731,82	130,45
1.510	48,97	41,69	49,64	629,58	749,50	133,60

4. Densitățile soluțiilor de amoniac în apă

d_4^{15}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	% NH_3	g/l NH_3	d_4^{15}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	% NH_3	g/l NH_3
1,000	0,18	0,00	0,0	0,940	0,39	15,63	146,8
0,998	0,18	0,45	4,5	0,938	0,40	16,22	152,0
0,996	0,19	0,91	9,1	0,936	0,41	16,82	157,3
0,994	0,19	1,37	13,6	0,934	0,41	17,42	162,6
0,992	0,20	1,84	18,2	0,932	0,42	18,03	167,9
0,990	0,20	2,31	22,8	0,930	0,42	18,64	173,2
0,986	0,21	3,30	32,5	0,926	0,44	19,87	183,8
0,982	0,22	4,30	42,2	0,922	0,46	21,12	194,6
0,980	0,23	4,80	47,0	0,920	0,47	21,75	199,9
0,974	0,24	6,30	61,3	0,914	0,50	23,68	216,2
0,970	0,25	7,31	70,8	0,910	0,52	24,99	227,2
0,968	0,26	7,82	75,6	0,908	0,53	25,65	232,7
0,966	0,26	8,33	80,4	0,906	0,54	26,31	238,2
0,964	0,27	8,84	85,1	0,904	0,55	26,98	243,7
0,962	0,28	9,37	90,1	0,902	0,56	27,65	249,2
0,960	0,29	9,91	95,1	0,900	0,57	28,33	254,7
0,958	0,30	10,47	100,2	0,898	0,58	29,01	260,3
0,954	0,32	11,60	110,6	0,894	0,60	30,37	271,3
0,952	0,33	12,17	115,8	0,892	0,60	31,05	276,7
0,950	0,34	12,74	120,9	0,890	0,61	31,75	282,3
0,948	0,35	13,31	126,1	0,888	0,62	32,50	288,3
0,946	0,36	13,88	131,2	0,886	0,63	33,25	294,3
0,944	0,37	14,46	136,4	0,884	0,64	34,10	301,2
0,942	0,38	15,04	141,4	0,882	0,65	34,95	308,0

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-b (continuare)

5. Densitățile soluțiilor de hidrazină în apă, N_2H_4 (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0002	18	1,0186	60	1,047
2	1,0013	22	1,0228	65	1,047
4	1,0034	26	1,0267	70	1,046
6	1,0056	30	1,0305	75	1,043
8	1,0077	35	1,035	80	1,040
10	1,0099	40	1,038	85	1,036
12	1,0121	45	1,042	90	1,030
14	1,0143	50	1,044	95	1,022
16	1,0164	55	1,046	100	1,011

6. Densitățile soluțiilor de lapte de var

La laptele de var „subțire" citirea densității se face normal. Pentru laptele de var „gras" se folosește un cilindru mai larg, se introduce areometrul încet, se învârtește cilindrul pe masă cu ușoare sguduiri, până ce areometrul nu se mai cufundă. Se citește apoi densitatea.

d_4^{20}	% CaO	% $Ca(OH)_2$	g/l CaO	d_4^{20}	% CaO	% $Ca(OH)_2$	g/l CaO
1,0085	0,99	1,31	10	1,1185	14,30	18,90	160
1,0170	1,96	2,59	20	1,1255	15,10	19,95	170
1,0245	2,93	3,87	30	1,1325	15,89	21,00	180
1,0315	3,88	5,13	40	1,1400	16,67	22,03	190
1,0390	4,81	6,36	50	1,1475	17,43	23,03	200
1,0460	5,74	7,58	60	1,1545	18,19	24,04	210
1,0535	6,65	8,79	70	1,1615	18,94	25,03	220
1,0605	7,54	9,96	80	1,1685	19,68	26,01	230
1,0675	8,43	11,14	90	1,1760	20,41	26,96	240
1,0750	9,30	12,29	100	1,1835	21,12	27,91	250
1,0825	10,16	13,43	110	1,1905	21,84	28,86	260
1,0895	11,01	14,55	120	1,1975	22,55	29,80	270
1,0965	11,86	15,67	130	1,2050	23,24	30,71	280
1,1040	12,68	16,76	140	1,2125	23,92	31,61	290
1,1110	13,50	17,84	150	1,2195	24,60	32,51	300

7. Densitățile soluțiilor de hidroxid de bariu în apă, $Ba(OH)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0125	10,125	10	1,0770	107,700
2	1,0175	20,350	15	1,1420	152,130
4	1,0250	41,000	20	1,2130	242,600
6	1,0370	62,220	25	1,2870	321,750
8	1,0550	84,400	30	1,3600	408,000

Scanned with OKEN Scanner

V-2-c. Densităţile soluţiilor unor elemente şi neelectroliţi anorganici în apă

1. Br_2

%	d_4^{15}	d^{25}	%	d_4^{15}	d^{25}
0,5	1,00189	0,99991	3,0	1,02049	1,01825
1,0	1,00561	1,00358	3,25	1,02235	1,02007
2,0	1,01305	1,01091			

2. H_2O_2 (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0022	10,022	30	1,1122	333,660
2	1,0058	20,116	35	1,1327	396,445
4	1,0131	40,524	40	1,1536	461,440
6	1,0204	61,224	45	1,1799	528,705
8	1,0277	82,216	50	1,1966	598,300
10	1,0351	103,510	55	1,2188	670,340
12	1,0425	125,100	60	1,2416	744,960
14	1,0499	146,986	65	1,2652	822,380
16	1,0574	169,184	70	1,2897	902,790
18	1,0649	191,682	75	1,3149	986,175
20	1,0725	214,500	80	1,3406	1072,480
22	1,0802	237,644	85	1,3667	1161,695
24	1,0880	260,120	90	1,3931	1253,790
26	1,0959	284,934	95	1,4197	1348,715
28	1,1040	309,120	100	1,4465	1446,500

V-2-d. Densităţile soluţiilor unor săruri anorganice în apă

1. LiCl (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)
1	1,0041	0,20	18	1,1029	0,31
2	1,0099	0,22	20	1,1150	0,31
4	1,0215	0,24	24	1,1399	0,31
6	1,0330	0,25	28	1,1658	0,30
8	1,0444	0,26	32	1,1947	
10	1,0559	0,27	36	1,224	
12	1,0675	0,28	40	1,254	
14	1,0792	0,29	42	1,269	
16	1,0910	0,30			

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

2. Li_2SO_4 (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)
1	1,0068	0,22	14	1,1228	0,32
2	1,0155	0,24	16	1,1411	0,33
4	1,0329	0,25	18	1,1599	0,33
6	1,0505	0,27	20	1,1789	
8	1,0684	0,29	22	1,1984	
10	1,0863	0,30	24	1,2182	
12	1,1044	0,31			

3. $LiNO_3$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)
1	1,0041	0,22	16	1,0981	0,42
2	1,0100	0,24	18	1,1116	0,45
4	1,0220	0,27	20	1,1254	0,47
6	1,0341	0,30	22	1,1395	0,49
8	1,0465	0,32	26	1,1686	0,53
10	1,0590	0,35	30	1,1988	0,57
12	1,0718	0,37	35	1,2392	0,61
14	1,0848	0,40	40	1,2837	0,67

4. NaF (18°)

%	d_4^{1}
1	1,0092
2	1,0198
3	1,0304
4	1,0409
5	1,0515

5. NaCl (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0053	0,22	10,053	14	1,1009	0,42	154,126
2	1,0125	0,24	20,250	16	1,1162	0,44	178,592
4	1,0268	0,28	41,072	18	1,1319	0,47	203,742
6	1,0413	0,31	62,478	20	1,1478	0,49	229,560
8	1,0559	0,34	84,472	22	1,1640	0,51	256,080
10	1,0707	0,37	107,070	24	1,1804	0,53	283,296
12	1,0857	0,39	130,284	26	1,1972	0,55	311,272

6. NaBr (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0060	0,22	10,06	16	1,1352	0,44	181,632
2	1,0139	0,23	20,278	20	1,1745	0,48	234,900
4	1,0298	0,26	41,192	24	1,2163	0,53	291,912
6	1,0462	0,29	62,772	28	1,2608	0,58	353,024
8	1,0631	0,32	85,048	30	1,2841	0,61	385,230
10	1,0803	0,35	108,030	35	1,3462	0,67	471,170
12	1,0981	0,38	131,772	40	1,4138	0,74	565,520

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

7. NaJ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10_3$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0060	0,22	10,06	20	1,1769	0,47	235,380
2	1,0138	0,23	20,276	24	1,2201	0,53	292,824
4	1,0298	0,25	41,192	28	1,2663	0,59	354,564
6	1,0463	0,28	62,778	35	1,3556	0,69	474,460
8	1,0633	0,30	85,064	40	1,4271	0,76	570,840
10	1,0808	0,33	108,080	50	1,5942	0,89	797,100
12	1,0988	0,35	131,856	60	1,8038	1,02	1082,280
16	1,1366	0,41	181,856				

8. Na_2S (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,010	10,10	10	1,115	111,50
2	1,021	20,42	12	1,139	136,68
4	1,044	41,76	14	1,163	162,82
6	1,067	64,02	16	1,189	190,24
8	1,091	87,28	18	1,214	218.52

9. $NaClO_3$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0053	18	1,1288
2	1,0121	22	1,1614
4	1,0258	26	1,1953
6	1,0397	30	1,2307
8	1,0538	34	1,2680
10	1,0681	38	1,3085
14	1,0977	40	1,3285

10. $NaBrO_3$ (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0064	14	1,1182
2	1,0143	16	1,1373
4	1,0305	18	1,1569
6	1,0471	20	1,1771
8	1,0641	22	1,1979
10	1,0816	24	1,2193
12	1,0996		

11. Na_2SO_3 (19°)

%	d_4^{19}	g/l	%	d_4^{19}	g/l
1	1,0078	10,08	10	1,0948	109,5
2	1,0172	20,34	12	1,1146	133,8
4	1,0363	41,45	14	1,1346	158,8
6	1,0556	63,34	16	1,1549	184,8
8	1,0751	86,01	18	1,1755	211,6

12. $NaHSO_3$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
2	1,017	18	1,185
4	1,044	20	1,202
6	1,063	24	1,235
8	1,084	28	1,268
10	1,104	32	1,300
12	1,124	36	1,330
14	1,144	38	1,345
16	1,165		

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

13. Na_2SO_4 *)

Na_2SO_4 (10°)		Na_2SO_4 (20°)			Na_2SO_4 (25°)	
%	d_4^{10}	%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{25}
1	1,0089	1	1,0073	10,073	1	1,0061
2	1,0182	2	1,0164	20,238	2	1,0151
4	1,0370	3	1,0256	30,768	4	1,0332
6	1,0560	4	1,0348	41,392	6	1,0515
8	1,0753	5	1,0441	52,205	8	1,0701
		6	1,0535	63,210	10	1,0890
		7	1,0629	74,403	12	1,1083
		8	1,0724	85,792	14	1,1279
		9	1,0819	97,371	16	1,1479
		10	1,0915	109,150	18	1,1683
		11	1,1012	121,130	20	1,1890
		12	1,1109	133,308	22	1,2102
		13	1,1207	145,691		
		14	1,1306	158,284		
		16	1,1506	184,096		

14. $NaHSO_4$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0059	10,059	12	1,0937	131,244
2	1,0137	20,274	14	1,1103	155,442
4	1,0293	41,172	16	1,1271	180,336
6	1,0451	62,706	18	1,1441	205,938
8	1,0611	84,888	20	1,1614	232,280
10	1,0773	107,730	22	1,1789	259,358

15. $Na_2S_2O_3$ (20°) **)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0065	16	1,1365
2	1,0148	18	1,1551
4	1,0315	20	1,1740
6	1,0483	24	1,2128
8	1,0654	28	1,2532
10	1,0827	30	1,2739
12	1,1003	35	1,3273
14	1,1182	40	1,3827

16. $NaNO_3$ (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,005	16	1,107
2	1,011	18	1,122
4	1,024	20	1,137
6	1,038	24	1,168
8	1,052	28	1,198
10	1,065	32	1,230
12	1,078	36	1,264
14	1,092	40	1,299

*) Sunt indicate numai soluțiile până la saturare. Pentru a calcula % $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ din Na_2SO_4 se folosește factorul 2,268 (log = 0,3556).

**) Pentru a calcula % $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ din $Na_2S_2O_3$ servește factorul 1,570 (log = 0,1959).

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

17. $NaNO_3$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0049	0,22	10,049	18	1,1272	0,51	202,896
2	1,0117	0,24	20,234	20	1,1429	0,54	228,580
4	1,0254	0,27	41,016	24	1,1752	0,58	282,048
6	1,0392	0,31	62,352	28	1,2085		338,380
8	1,0532	0,34	84,256	30	1,2256		367,680
10	1,0674	0,37	106,740	35	1,2701		444,535
12	1,0819	0,40	129,828	40	1,3175		527,000
14	1,0967	0,44	153,538	45	1,3683		624,735
16	1,1118	0,48	177,888				

18. $NaPO_3$ (20°)

%	d_4^{20}
1	1,0064
2	1,0145
4	1,0304
6	1,0461
8	1,0614

19. Na_3PO_4 (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0087	10,087	6	1,0624	63,744
2	1,0194	20,388	7	1,0737	75,159
3	1,0299	30,897	8	1,0850	86,800
4	1,0405	41,620	9	1,0962	98,658
5	1,0515	52,575	10	1,1083	110,830

20. Na_2HPO_4 (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,009	10,09	4	1,043	41,72
2	1,020	20,40	5	1,055	52,75
3	1,031	30,93	6	1,067	64,02

21. NaH_2PO_4 (25°)

%	d_4^{25}	g/l	%	d_4^{25}	g/l
1	1,0045	10,045	6	1,0422	62,532
2	1,0120	20,240	8	1,0575	84,600
4	1,0270	41,080	10	1,0730	107,300

22. $Na_4P_2O_7$ (20°)

%	d_4^{20}
1	1,009
2	1,019
3	1,028
4	1,037

23. Na_3AsO_4 (17°)

%	d_4^{17}	g/l	%	d_4^{17}	g/l
1	1,0097	10,10	8	1,0892	87,14
2	1,0207	20,41	10	1,1130	111,3
4	1,0431	41,72	12	1,1373	136,5
6	1,0659	63,95			

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065

Scanned with OKEN Scanner

24. Na_2HAsO_4 (14°) *V-2-d (continuare)*

%	d_4^{14}	g/l	%	d_4^{14}	g/l
1	1,0090	10,08	10	1,0964	109,8
2	1,0175	20,35	12	1,1180	134,4
4	1,0355	41,46	14	1,1406	159,9
6	1,0553	63,38	16	1,1635	186,3
8	1,0755	86,14			

25. Na_2CO_3 (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0086	0,2	10,086	16	1,1636	0,4	
2	1,0190	0,2	20,380	17	1,1747	0,4	
3	1,0294	0,2	30,882	18	1,1859	0,4	
4	1,0398	0,2	41,592	19	1,1972	0,4	
5	1,0502	0,2	52,510	20	1,2086	0,5	
6	1,0606	0,3	63,636	21	1,2201	0,5	
7	1,0711	0,3	74,977	22	1,2317	0,5	
8	1,0816	0,4	86,528	23	1,2434	0,5	
9	1,0922	0,4	98,298	24	1,2552	0,5	
10	1,1029	0,4	110,290	25	1,2671	0,5	
11	1,1136	0,4	122,496	26	1,2790	0,5	
12	1,1244	0,4	134,928	27	1,2910	0,5	
13	1,1354	0,4	147,602	28	1,3031	0,5	
14	1,1417	0,4		29	1,3152	0,5	
15	1,1526	0,4		30	1,3274	0,5	

26. $NaHCO_3$ (18°)

%	d_4^{18}
1	1,0059
2	1,0132
3	1,0206
4	1,0280
5	1,0354
6	1,0429
7	1,0505
8	1,0581

27. NaSCN (18°)

%	d_4^{18}
1	1,0038
2	1,0090
4	1,0196
6	1,0303
8	1,0411
10	1,0520
14	1,0741
18	1,0966
22	1,1197
26	1,1433
30	1,1677
35	1,196
40	1,228
45	1,265

28. Na_2SiO_3 (18°)

%	d_4^{18}
1	1,0094
2	1,0203
4	1,0425
6	1,0652
8	1,0884
10	1,1122
12	1,1365
14	1,1613
16	1,1866
18	1,2123
20	1,2385
22	1,2653
24	1,2926
26	1,3204

*) Pentru semnificația valorii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

29. $Na_2O \cdot 1{,}69\ SiO_2$ (20°)
(Sticlă solubilă)

%	d_4^{20}	g/l
1	1,007	10,07
2	1,017	20,34
4	1,036	41,44
6	1,056	63,36
8	1,077	86,16
10	1,098	109,80
12	1,119	134,28
14	1,141	159,74
18	1,186	213,48
26	1,284	333,84
34	1,394	473,96
38	1,456	553,28

30. $Na_2O \cdot 2{,}06\ SiO_2$ (20°)
(Sticlă solubilă)

%	d_4^{20}	g/l
1	1,007	10,07
2	1,016	20,32
4	1,035	41,40
6	1,054	63,24
8	1,073	85,84
10	1,093	109,30
12	1,113	133,56
14	1,134	158,76
18	1,178	212,04
26	1,271	330,46
34	1,371	466,14
38	1,423	540,74

31. $Na_2O \cdot 2{,}4\ SiO_2$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l
1	1,007	10,07
2	1,016	20,32
4	1,034	41,36
6	1,052	63,12
8	1,071	85,68
10	1,090	109,00
12	1,110	133,20
16	1,151	184,16
28	1,285	359,80
30	1,309	392,70
34	1,360	462,40
38	1,415	537,70

32. $Na_2O \cdot 3{,}36\ SiO_2$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l
1	1,006	10,06
2	1,014	20,28
4	1,030	41,20
6	1,047	62,82
10	1,083	108,30
14	1,120	156,80
18	1,159	208,62
22	1,200	264,00
26	1,244	323,44
30	1,290	387,00
34	1,339	455,26
38	1,393	529,34

33. Na_2SnO_3 (20°)

%	d_4^{20}
1	1,006
2	1,015
4	1,033
6	1,051
8	1,069
10	1,088
12	1,107
14	1,126
16	1,146
18	1,166
20	1,187

34. $NaBO_2$ (20°)

%	d_4^{20}
1	1,0089
2	1,0198
4	1,0417
6	1,0640
8	1,0866
10	1,1095
12	1,1327

35. $Na_2B_4O_7$ (15°)

%	d_4^{15}
0,5	1,0042
1,0	1,0084
1,5	1,0131
2,0	1,0179
2,5	1,0226
3,0	1,0274
3,5	1,0321

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

36. Na_2CrO_4 (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0074	10,074	14	1,1312	158,368
2	1,0163	20,326	16	1,1518	184,288
4	1,0344	41,376	18	1,1728	211,104
6	1,0529	63,174	20	1,1942	238,840
8	1,0718	85,744	22	1,2160	267,520
10	1,0912	109,120	24	1,2383	297,192
12	1,1110	133,320	26	1,2611	327,886

37. $Na_2Cr_2O_7$ (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,006	10,06	18	1,126	202,68
2	1,013	20,26	22	1,153	253,66
4	1,027	41,08	26	1,179	306,54
6	1,041	62,46	30	1,207	362,10
8	1,056	84,48	35	1,244	435,40
10	1,070	107,00	40	1,279	511,60
12	1,084	130,08	45	1,312	590,40
14	1,098	153,72	50	1,342	671,00
16	1,112	177,92			

38. Na_2MoO_4 (15°)

%	d_4^{15}
1	1,0078
2	1,0165
4	1,0343
6	1,0526
8	1,0713
10	1,0905
12	1,1102
14	1,1304
16	1,1511
18	1,1724
20	1,1943
22	1,2168

39. Na_2WO_4 (20°)

%	d_4^{20}
1	1,0074
2	1,0166
4	1,0354
6	1,0546
8	1,0742
10	1,0944
12	1,1154
14	1,1372
16	1,1598
18	1,1833
20	1,2076
22	1,2328
26	1,2862
30	1,3444
34	1,4084
38	1,4786

40. KF (18°)

%	d_4^{18}
1	1,0072
2	1,0159
4	1,0334
6	1,0512
8	1,0693
10	1,0877
12	1,1064
14	1,1254
16	1,1448
18	1,1646
20	1,1847
22	1,2052
26	1,2471

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

41. KCl (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0046	0,21	10,046	14	1,0905	0,35	152,670
2	1,0110	0,23	20,220	16	1,1043	0,37	176,688
4	1,0239	0,25	40,956	18	1,1185	0,39	201,330
6	1,0369	0,27	62,214	20	1,1328	0,41	226,560
8	1,0500	0,29	84,000	22	1,1474	0,43	252,428
10	1,0633	0,31	106,330	24	1,1623	0,44	278,952
12	1,0768	0,33	129,216				

42. KBr (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0054	0,21	10,054
2	1,0127	0,22	20,254
4	1,0275	0,24	41,100
6	1,0426	0,27	62,556
8	1,0581	0,29	84,648
10	1,0740	0,31	107,400
12	1,0903	0,33	130,836
14	1,1070	0,35	154,980
16	1,1242	0,37	179,872
18	1,1419	0,39	205,542
20	1,1601	0,41	232,020
24	1,1980	0,45	287,520
28	1,2383	0,49	346,724
30	1,2593	0,52	377,790
35	1,3147	0,58	460,145
40	1,3746	0,62	549,840

43. KJ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^3$ *)	g/l
1	1,0055	0,21	10,055
2	1,0130	0,22	20,260
4	1,0281	0,24	41,124
6	1,0437	0,26	62,622
8	1,0597	0,28	84,776
10	1,0761	0,30	107,610
12	1,0930	0,32	131,160
14	1,1104	0,35	155,456
16	1,1284	0,37	180,544
20	1,1660	0,41	233,200
24	1,2060	0,46	289,440
28	1,2487	0,50	349,636
35	1,3308	0,58	465,780
40	1,3959	0,63	558,360
50	1,5458	0,74	772,900
60	1,731		1038,600

44. $KClO_3$ (18°)

%	d_4^{18}
1	1,0049
2	1,0113
3	1,0178
4	1,0245
5	1,0312
6	1,0380

45. $KClO_4$ (15°)

%	d_4^{15}
0,2	1,0004
0,4	1,0016
0,6	1,0029
0,8	1,0041
1,0	1,0054
1,2	1,0067
1,4	1,0079
1,6	1,0092
1,8	1,0105

46. $KBrO_3$ (20°)

%	d_4^{20}
1	1,0056
2	1,0131
3	1,0206
4	1,0282
5	1,0359

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

47. K_2SO_4 (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0063	2,2	10,063	6	1,0477	2,8	62,862
2	1,0145	2,3	20,290	7	1,0561		73,927
3	1,0227		30,681	8	1,0646	3,1	85,168
4	1,0310	2,6	41,240	9	1,0731		96,579
5	1,0393		51,965	10	1,0817	3,4	108,170

48. KNO_2 (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$
1	1,005	18	1,116
2	1,011	22	1,144
4	1,024	26	1,172
6	1,037	30	1,203
8	1,049	35	1,242
10	1,062	40	1,284
12	1,075	50	1,378
14	1,088	60	1,484
16	1,102	70	1,598

49. KNO_3 (20°)

%	d_4^{20}	Corecția pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0045	2,2	10,045
2	1,0108	2,3	20,216
4	1,0234	2,6	40,936
6	1,0363	2,9	62,178
8	1,0494	3,2	83,952
10	1,0627	3,5	106,270
12	1,0762	3,7	129,144
14	1,0899	3,9	152,586
16	1,1039	4,1	176,624
18	1,1181	4,3	201,258
20	1,1326	4,5	226,520
22	1,1473	4,6	252,406
24	1,1623	4,7	278,952

50. KH_2PO_4 (10°)

%	d_4^{10}
1	1,0070
2	1,0142
4	1,0284
6	1,0425
8	1,0567
10	1,0711
12	1,0863
14	1,1028

51. K_2CO_3 (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0072	2,2	10,072	18	1,1692	4,3	210,456
2	1,0163	2,4	20,326	20	1,1898	4,4	237,960
4	1,0345	2,7	41,380	24	1,2320	4,7	295,680
6	1,0529	3,0	63,174	28	1,2756	5,0	357,168
8	1,0715	3,3	85,720	35	1,3548	5,3	474,180
10	1,0904	3,5	109,040	40	1,4141	5,5	565,640
12	1,1096	3,7	133,152	45	1,4759	5,6	664,155
14	1,1291	3,9	158,074	50	1,5404	5,8	770,200
16	1,1490	4,1	183,840	53	1,5673		830,669

52. $KHCO_3$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0058	4	1,0260	8	1,0534
2	1,0125	6	1,0396	10	1,0674

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

53. KCN (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0041	10,041	10	1,0506	105,060
2	1,0092	20,184	12	1,0612	127,344
4	1,0194	40,776	14	1,0718	150,052
6	1,0297	61,782	16	1,0825	173,200
8	1,0401	83,208	18	1,0931	196,758

54. K_2SiO_3 (20°)

%	d_4^{20}
1	1,007
2	1,016
4	1,035
6	1,054
8	1,073
10	1,092
12	1,112
14	1,133
16	1,153
18	1,175
20	1,196
24	1,241
28	1,288

55. K_2CrO_4 (18°)

%	d_4^{18}
1	1,0066
2	1,0147
4	1,0311
6	1,0477
8	1,0647
10	1,0821
12	1,0999
14	1,1181
16	1,1366
18	1,1555
20	1,1748
24	1,2147
28	1,2566
30	1,2784
32	1,3010
36	1,3478
40	1,3963

56. $K_2Cr_2O_7$ (20°)

%	d_4^{20}
1	1,0052
2	1,0122
3	1,0193
4	1,0264
5	1,0336
6	1,0408
7	1,0481
8	1,0554
9	1,0628
10	1,0703
11	1,0779
12	1,0855

57. K_2MoO_4 (15°)

%	d_4^{15}
1	1,0071
2	1,0152
4	1,0316
6	1,0484
8	1,0657
10	1,0834
12	1,1015
14	1,1200
16	1,1389

58. K_2WO_4 (15°)

%	d_4^{15}
1	1,0077
2	1,0164
4	1,0341
6	1,0523
8	1,0711
10	1,0905
12	1,1105
14	1,1312
16	1,1527
18	1,1750

59. NH_4Cl (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0013	2,1	10,013
2	1,0045	2,2	20,090
4	1,0107	2,5	40,428
6	1,0168	2,7	61,008
8	1,0227	2,8	81,816
10	1,0286	2,9	102,860
12	1,0344	3,0	124,128
14	1,0401	3,1	145,614
16	1,0457	3,2	167,312
18	1,0512	3,2	189,216
20	1,0567	3,2	211,340
22	1,0621	3,2	233,662
26	1,0726		278,876

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

60. $(NH_4)_2SO_4$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0041	2,2	10,041	18	1,1039	3,3	198,702
2	1,0101	2,3	20,202	20	1,1154	3,4	223,080
4	1,0220	2,5	40,880	24	1,1383	3,6	273,192
6	1,0338	2,6	62,028	28	1,1609	3,7	325,052
8	1,0456	2,8	83,648	30	1,1721	3,8	351,630
10	1,0574	2,9	105,740	35	1,2000	3,8	420,000
12	1,0691	3,0	128,292	40	1,2277	3,8	491,080
14	1,0808	3,1	151,312	50	1,2825	3,9	641,250
16	1,0924	3,2	174,784				

61. NH_4NO_3 (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0023	2,2	10,023	18	1,0740	4,2	193,320
2	1,0064	2,3	20,128	20	1,0828	4,4	216,560
4	1,0147	2,6	40,588	24	1,1005	4,7	264,120
6	1,0230	2,9	61,380	28	1,1186	4,9	313,208
8	1,0313	3,1	82,504	35	1,1512	5,4	402,920
10	1,0397	3,4	103,970	40	1,1754	5,7	470,160
12	1,0482	3,6	125,784	50	1,2258	6,3	612,900
14	1,0567	3,8	147,938	55	1,2520		688,600
16	1,0653	4,0	170,448				

62. Densitățile soluțiilor de azotat de amoniu de diferite concentrații și temperaturi

%	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	200°	220°
20	1,083	1,072	1,062	1,055	1,041	—	—	—	—	—	—
30	1,127	1,116	1,104	1,093	1,082	—	—	—	—	—	—
40	1,175	1,163	1,151	1,139	1,127	—	—	—	—	—	—
50	1,225	1,213	1,200	1,187	1,174	—	—	—	—	—	—
60	1,278	1,266	1,252	1,239	1,226	—	—	—	—	—	—
70	—	1,322	1,309	1,296	1,282	—	—	—	—	—	—
80	—	—	1,368	1,355	1,342	1,328	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	1,407	1,393	1,378	—	—	—	—
94	—	—	—	—	—	1,421	1,406	1,394	—	—	—
97	—	—	—	—	—	—	1,428	1,416	1,406	—	—
99	—	—	—	—	—	—	—	1,432	1,422	1,412	1,403
Soluție saturată											
%	66,1	73,3	80,2	85,9	91,0	94,7	97,4	99,4	—	—	—
d	1,311	1,341	1,351	1,394	1,414	1,426	1,432	1,436	—	—	—

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

63. $(NH_4)_2CO_3$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0026	12	1,0403	28	1,0940
2	1,0061	14	1,0471	30	1,1006
4	1,0130	16	1,0539	35	1,1157
6	1,0199	18	1,0607	40	1,1294
8	1,0267	20	1,0675		
10	1,0335	24	1,0808		

64. $MgCl_2$

$MgCl_2$ (20°)			$MgCl_2$ (30°)		
%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
2	1,0150	20,300	2	1,0122	20,244
8	1,0654	85,232	8	1,0619	84,952
14	1,1198	156,772	14	1,1148	156,072
20	1,1757	235,140	20	1,1713	234,260
26	1,2353	321,178	26	1,2307	319,982
32	1,2979	415,328	32	1,2928	413,696

65. $MgSO_4$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$*)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$*)	g/l
2	1,0186	2,3	20,372	16	1,1717	3,5	187,472
4	1,0392	2,5	41,568	18	1,1955	3,6	215,190
6	1,0602	2,7	63,612	20	1,2198	3,7	243,960
8	1,0816	2,9	86,522	22	1,2447	3,7	273,834
10	1,1034	3,1	110,340	24	1,2701	3,8	304,824
12	1,1256	3,3	135,072	26	1,2961	3,8	336,986
14	1,1484	3,4	160,776				

66. $Mg(NO_3)_2$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$*)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$*)	g/l
2	1,0132	2,4	20,264	14	1,1098	4,0	155,372
4	1,0285	2,7	41,140	16	1,1272	4,2	180,352
6	1,0441	2,9	62,646	18	1,1449	4,5	206,082
8	1,0600	3,2	84,800	20	1,1630	4,7	232,600
10	1,0762	3,5	107,620	22	1,1815	5,0	259,930
12	1,0928	3,7	131,136	24	1,2004	5,3	288,096

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

67. $CaCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^{4*}$)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^{4*}$)	g/l
1	1,0070		10,070	16	1,1386	3,8	182,176
2	1,0148	2,3	20,296	18	1,1578	4,0	208,404
4	1,0316	2,5	41,264	20	1,1775	4,2	235,500
6	1,0486	2,7	62,916	25	1,2284	4,7	307,100
8	1,0659	2,9	85,272	28	1,2603	5,0	352,884
10	1,0835	3,1	108,350	30	1,2816	5,2	384,480
12	1,1015	3,3	132,180	35	1,3373	5,6	468,055
14	1,1198	3,5	156,772	40	1,3957	6,0	558,280

68. $Ca(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
2	1,0137	20,274	18	1,1455	206,190
4	1,0291	41,164	20	1,1636	232,720
6	1,0448	62,676	25	1,211	302,75
8	1,0608	84,864	30	1,259	377,70
10	1,0771	107,710	35	1,311	458,85
12	1,0937	131,244	40	1,366	546,40
14	1,1106	155,484	45	1,423	640,35
16	1,1279	180,464			

69. $SrCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^{4*}$)	%	d_4^{20}	Corecţie pentru1° $\Delta d \cdot 10^{4*}$)
2	1,0161	2,2	16	1,1558	3,8
4	1,0344	2,5	18	1,1781	4,0
6	1,0532	2,7	20	1,2010	4,2
8	1,0726	2,9	25	1,260	
10	1,0925	3,1	30	1,325	
12	1,1130	3,3	35	1,396	
14	1,1341	3,6			

70. $Sr(NO_3)_2$ (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
2	1,015	12	1,101	25	1,233
4	1,031	14	1,119	30	1,290
6	1,048	16	1,138	35	1,352
8	1,065	18	1,158	40	1,419
10	1,083	20	1,179		

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

71. $BaCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$*)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$*)	g/l
2	1,0159	2,2	20,318	16	1,1564	3,7	185,024
4	1,0341	2,4	41,364	18	1,1793	4,0	212,274
6	1,0528	2,7	63,168	20	1,2031	4,2	240,620
8	1,0721	2,9	85,768	22	1,2277	4,5	270,094
10	1,0921	3,1	109,210	24	1,2531	4,7	300,744
12	1,1128	3,3	133,536	26	1,2793	5,0	332,618
14	1,1342	3,5	158,788				

72. $Ba(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0072	4	1,0320	8	1,0674
2	1,0151	6	1,0494	10	1,086

73. $AlCl_3$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0075	10,075	10	1,0900	109,000
2	1,0164	20,328	12	1,1093	133,116
4	1,0344	41,376	14	1,1290	158,060
6	1,0526	63,156	16	1,1491	183,856
8	1,0711	85,688			

74. $Al_2(SO_4)_3$ (19°)

%	d_4^{19}	g/l	%	d_4^{19}	g/l
1	1,009	10,09	16	1,176	188,16
2	1,019	20,38	18	1,201	216,18
4	1,040	41,60	20	1,226	245,20
6	1,061	63,66	22	1,252	275,44
8	1,083	86,64	24	1,278	306,72
10	1,105	110,50	26	1,306	339,56
12	1,129	135,48	28	1,333	375,24
14	1,152	161,28			

75. $AlK(SO_4)_2$ (19°)

%	d_4^{19}	%	d_4^{19}	%	d_4^{19}
1	1,0079	3	1,0270	5	1,0465
2	1,0174	4	1,0369	6	1,0565

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

76. $Al(NH_4)(SO_4)_2$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0079	10	1,0919	20	1,1976
2	1,0167	12	1,1121	22	1,2197
4	1,0348	14	1,1329	24	1,2420
6	1,0533	16	1,1541	30	1,3098
8 *)	1,0723	18	1,1757		

*) Soluțiile peste 6% sunt suprasaturate.

77. $Al(NO_3)_3$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0065	10	1,0811	20	1,1745
2	1,0144	12	1,0989	24	1,2153
4	1,0305	14	1,1171	28	1,2582
6	1,0469	16	1,1357	30	1,2805
8	1,0638	18	1,1549	32	1,3036

78. $La(NO_3)_3$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0076	10	1,0945	26	1,2809
2	1,0167	14	1,1368	28	1,3080
4	1,0353	18	1,1817	30	1,3360
6	1,0545	22	1,2295		
8	1,0742	24	1,2547		

79. $Ce_2(SO_4)_3$ (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0090	10,090	14	1,1520	161,280
2	1,0190	20,380	16	1,1770	188,320
4	1,0395	41,580	18	1,2030	216,540
6	1,0606	63,636	20	1,2300	246,000
8	1,0823	86,584	22	1,2582	276,804
10	1,1047	110,470	24	1,2876	308,924
12	1,1279	135,348			

80. $Ce(NO_3)_3$ (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
0,02	0,9983	0,200	5,06	1,0422	52,735
0,11	0,9990	1,099	9,73	1,0852	105,590
1,05	1,0071	10,574	17,95	1,1699	209,997

V-2-d (continuare)

81. $Th(NO_3)_4$ (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0079	10,079	10	1,0957	109,570
2	1,0169	20,338	12	1,1176	134,112
4	1,0354	41,416	14	1,1404	159,626
6	1,0546	63,276	16	1,1640	186,240
8	1,0747	85,976	18	1,1885	213,930

82. $CrCl_2$ (18°)
(violet)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0076	6	1,0535	12	1,1114
2	1,0166	8	1,0724	14	1,1316
4	1,0349	10	1,0917		

83. $CrCl_3$ (18°)
(verde închis)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0071	6	1,0510	10	1,0876
2	1,0157	8	1,0691	12	1,1065
4	1,0332				

84. $Cr_2(SO_4)_3$ (15°)
(violet)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0091	10,09	16	1,1722	187,6
2	1,0191	20,38	18	1,1966	215,4
4	1,0395	41,58	20	1,2218	244,4
6	1,0604	63,62	22	1,2479	274,5
8	1,0817	86,54	24	1,2750	306,0
10	1,1034	110,3	26	1,3032	338,8
12	1,1257	135,1	28	1,3325	373,1
14	1,1486	160,8			

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

85. $Cr_2(SO_4)_3$ (15°)
(verde)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0081	10,08	16	1,1618	185,9
2	1,0172	20,34	18	1,1851	213,3
4	1,0358	41,43	20	1,2091	241,8
6	1,0551	63,31	24	1,2594	302,3
8	1,0751	86,01	28	1,3125	367,5
10	1,0958	109,6	30	1,3401	402,0
12	1,1172	134,1	35	1,4123	494,3
14	1,1392	159,5	40	1,4893	595,7

86. $CrK(SO_4)_2$ (15°)
(violet)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0086	4	1,0376	8	1,0773
2	1,0182	6	1,0573		

87. $CrK(SO_4)_2$ (15°)
(verde)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,007	14	1,129	28	1,289
2	1,016	16	1,150	30	1,315
4	1,034	18	1,171	35	1,383
6	1,052	20	1,193	40	1,456
8	1,070	22	1,216	45	1,533
10	1,089	24	1,239	50	1,615
12	1,109	26	1,263		

88. $Cr(NH_4)(SO_4)_2$ (15°)
(violet)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0081	4	1,0357	6	1,0545
2	1,0172				

V-2-d (continuare)

89. $Cr(NH_4)(SO_4)_2$ (15°)
(verde)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,007	12	1,100	24	1,217
2	1,015	14	1,118	28	1,260
4	1,031	16	1,137	35	1,341
6	1,048	18	1,156	40	1,403
8	1,065	20	1,176	50	1,542
10	1,082				

90. $Cr(NO_3)_3$ (15°)
(violet)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0073	12	1,1027	22	1,2020
2	1,0155	14	1,1214	24	1,2236
4	1,0322	16	1,1407	26	1,2459
6	1,0492	18	1,1606	28	1,2690
8	1,0666	20	1,1810	30	1,2929
10	1,0844				

91. $UO_2(NO_3)_2$ (25°)

%	d_4^{25}	g/l	%	d_4^{25}	g/l
1	1,0037	10,037	22	1,201	264,22
2	1,0104	20,208	24	1,226	294,24
4	1,0242	40,968	26	1,251	325,26
6	1,039	62,34	28	1,277	357,56
8	1,055	84,40	30	1,304	391,20
10	1,072	107,20	34	1,360	462,40
12	1,091	130,92	38	1,422	540,36
14	1,111	155,54	42	1,489	625,38
16	1,132	181,12	46	1,559	717,14
18	1,154	207,72	50	1,630	815,00
20	1,177	235,40			

92. $MnCl_2$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0069	10,069	16	1,1435	182,960
2	1,0153	20,306	18	1,1638	209,484
4	1,0324	41,296	20	1,1846	236,920
6	1,0498	62,988	22	1,2061	265,342
8	1,0676	85,408	24	1,2283	294,792
10	1,0859	108,590	26	1,2511	325,286
12	1,1046	132,552	28	1,2746	356,888
14	1,1238	157,332	30	1,2988	389,640

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

93. $MnSO_4$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0089	12	1,1248	22	1,2461
2	1,0188	14	1,1478	24	1,2725
4	1,0389	16	1,1714	26	1,2997
6	1,0595	18	1,1956	28	1,3277
8	1,0807	20	1,2205	30	1,3565
10	1,1025				

94. $Mn(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0063	12	1,0969	28	1,2557
2	1,0140	14	1,1149	30	1,2781
4	1,0298	16	1,1333	35	1,3367
6	1,0459	18	1,1522	40	1,3993
8	1,0624	20	1,1717	50	1,5378
10	1,0794	24	1,2125	55	1,6146

95. $FeCl_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0075	8	1,0726	16	1,1551
2	1,0165	10	1,0923	18	1,1771
4	1,0348	12	1,1126	20	1,1996
6	1,0535	14	1,1336	25	1,2596

96. $FeCl_3$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,007	10,07	18	1,162	209,16
2	1,015	20,30	20	1,182	236,40
4	1,032	41,28	25	1,234	308,50
6	1,049	62,94	30	1,291	387,30
8	1,067	85,36	35	1,353	473,55
10	1,085	108,50	40	1,417	566,80
12	1,104	132,48	45	1,485	668,25
14	1,123	157,22	50	1,551	775,50
16	1,142	182,72			

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

97. $FeSO_4$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0085	10,085	12	1,1220	134,640
2	1,0180	20,360	14	1,1445	160,230
4	1,0375	41,500	16	1,1675	186,800
6	1,0575	63,450	18	1,1905	214,290
8	1,0785	86,280	20	1,2135	242,700
10	1,1000	110,000			

98. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (16,5°)

%	$d_4^{16,5}$	%	$d_4^{16,5}$	%	$d_4^{16,5}$
1	1,008	8	1,065	14	1,118
2	1,016	10	1,083	16	1,136
4	1,032	12	1,100	18	1,155
6	1,049				

99. $Fe_2(SO_4)_3$ (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	g/l	%	$d_4^{17,5}$	g/l
1	1,007	10,07	20	1,181	236,2
2	1,016	20,32	25	1,241	310,3
4	1,033	41,32	30	1,307	392,1
6	1,050	63,00	35	1,376	481,6
8	1,067	85,36	40	1,449	579,6
10	1,084	108,4	50	1,613	806,5
12	1,103	132,4	60	1,798	1079
16	1,141	182,6			

100. $FeK(SO_4)_2$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,008	8	1,071	16	1,151
2	1,017	10	1,090	18	1,173
4	1,034	12	1,110	20	1,196
6	1,052	14	1,130		

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

101. $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,007	8	1,068	16	1,141
2	1,016	10	1,086	18	1,161
4	1,032	12	1,104	20	1,181
6	1,050	14	1,122	40	1,380

102. $Fe(NO_3)_3$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0065	10,07	12	1,0989	131,9
2	1,0144	20,29	14	1,1172	156,4
4	1,0304	41,22	16	1,1359	181,7
6	1,0468	62,81	18	1,1551	207,9
8	1,0636	85,09	20	1,1748	235,0
10	1,0810	108,1	25	1,2281	307,0

103. $K_4Fe(CN)_6$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0051	10,051	10	1,0678	106,780
2	1,0119	20,238	12	1,0823	129,876
4	1,0256	41,024	14	1,0971	153,594
6	1,0395	62,370	16	1,1120	177,920
8	1,0536	84,288			

104. $K_3Fe(CN)_6$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0034	10,034	12	1,0656	127,872
2	1,0090	20,180	14	1,0789	151,046
4	1,0201	40,804	16	1,0910	174,560
6	1,0314	61,884	18	1,1030	198,540
8	1,0427	83,416	20	1,1150	223,000
10	1,0542	105,420			

105. $CoCl_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,008	8	1,075	16	1,159
2	1,017	10	1,095	18	1,182
4	1,036	12	1,116	20	1,205
6	1,055	14	1,137		

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

106. $CoSO_4$

%	d_4^0	%	d_4^0	%	d_4^0
1	1,0107	4	1,0436	6	1,0662
2	1,0215	5	1,0548	8	1,0890
3	1,0324				

%	d_4^{25}	%	d_4^{25}	%	d_4^{25}
1	1,0072	6	1,0588	8	1,0800
2	1,0174				

107. $Co(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,007	10	1,085	18	1,163
2	1,015	12	1,104	20	1,184
4	1,032	14	1,123	25	1,240
6	1,049	16	1,143	30	1,300
8	1,067				

108. $NiCl_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,008	8	1,079	16	1,167
2	1,018	10	1,100	18	1,191
4	1,038	12	1,122	20	1,216
6	1,058	14	1,144		

109. $NiSO_4$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,009	8	1,085	14	1,158
2	1,020	10	1,109	16	1,183
4	1,042	12	1,133	18	1,209
6	1,063				

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

110. $Ni(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,007	10	1,088	20	1,191
2	1,016	12	1,108	25	1,249
4	1,033	14	1,128	30	1,311
6	1,051	16	1,148	35	1,378
8	1,069	18	1,169		

111. $PtCl_4$ *) (temp. camerei)

%	d	%	d	%	d
1	1,008	12	1,117	30	1,360
2	1,017	14	1,139	35	1,448
4	1,035	16	1,162	40	1,543
6	1,054	18	1,186	45	1,663
8	1,074	20	1,212	50	1,782
10	1,095	25	1,283		

*) Soluţia conţine circa 0,2 moli HCl la 1 mol $PtCl_4$.

112. $CuCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,007	10,07	14	1,138	159,3
2	1,017	20,34	16	1,160	185,6
4	1,036	41,44	18	1,182	212,8
6	1,056	63,36	20	1,205	241,0
8	1,076	86,00	22	1,229	—
10	1,096	109,6	24	1,253	—
12	1,116	134,0	26	1,278	—

113. $CuSO_4$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,009	10,09	10	1,107	110,7
2	1,019	20,38	12	1,131	135,7
4	1,040	41,60	14	1,155	161,6
6	1,062	63,72	16	1,180	188,8
8	1,084	86,72	18	1,206	217,1

Scanned with OKEN Scanner

V.-2-d (continuare)

114. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (20°)

d_4^{20}	%	g/l	d_4^{20}	%	g/l
1,009	1,564	15,78	1,107	15,64	173,2
1,019	3,129	31,88	1,131	18,77	212,3
1,040	6,257	65,07	1,154	21,90	252,7
1,062	9,386	99,68	1,180	25,03	295,3
1,084	12,51	135,7	1,206	28,16	339,6

115. $Cu(NO_3)_2$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,007	10,07	12	1,107	132,8
2	1,015	20,30	14	1,126	157,6
4	1,032	41,28	16	1,147	183,5
6	1,050	63,00	18	1,168	210,2
8	1,069	85,52	20	1,189	237,8
10	1,088	108,8	25	1,248	312,0

116. $AgNO_3$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0070	10,070	18	1,1715	210,870
2	1,0154	20,308	20	1,1942	238,840
4	1,0327	41,308	25	1,2545	313,625
6	1,0506	63,036	30	1,3205	396,150
8	1,0690	85,520	35	1,3931	487,585
10	1,0882	108,820	40	1,4743	589,720
12	1,1080	132,960	50	1,668	834,000
14	1,1284	157,976	60	1,916	1149,600
16	1,1495	183,920			

117. $ZnCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
2	1,0167	2,4	20,334	18	1,1665	5,4	209,970
4	1,0350	2,8	41,400	20	1,1866	5,7	237,320
6	1,0532	3,2	63,192	25	1,2380	6,4	309,500
8	1,0715	3,6	85,720	30	1,2928	7,0	387,840
10	1,0899	4,0	108,990	40	1,4173	8,0	566,920
12	1,1085	4,4	133,020	50	1,5681	9,0	784,050
14	1,1275	4,8	157,850	60	1,749	—	1049,40
16	1,1468	5,1	183,488	70	1,962	—	1373,40

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (*continuare*)

118. $ZnSO_4$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
2	1,0190	20,380	14	1,1553	161,742
4	1,0403	41,612	16	1,1806	188,896
6	1,0620	63,720	20	1,232	246,40
8	1,0842	86,736	25	1,304	326,00
10	1,1071	110,710	30	1,378	413,40
12	1,1308	135,696			

119. $Zn(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
2	1,0154	12	1,1048	25	1,2427
4	1,0322	14	1,1244	30	1,3029
6	1,0496	16	1,1445	35	1,3678
8	1,0675	18	1,1652	40	1,4378
10	1,0859	20	1,1865	50	1,5944

120. $CdCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)
2	1,0159	2,2	18	1,1762	3,9
4	1,0339	2,4	20	1,1992	4,2
6	1,0524	2,6	25	1,2604	4,9
8	1,0715	2,8	30	1,3273	5,6
10	1,0912	3,0	35	1,4010	6,3
12	1,1115	3,2	40	1,4833	7,0
14	1,1324	3,4	45	1,5748	7,7
16	1,1540	3,6	50	1,6762	8,4

121. $CdSO_4$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
2	1,0182	20,364	16	1,1729	187,664
4	1,0383	41,532	18	1,1982	215,676
6	1,0590	63,540	20	1,2243	244,860
8	1,0803	86,424	25	1,2940	323,500
10	1,1023	110,230	30	1,3714	411,420
12	1,1250	135,000	35	1,4551	509,285
14	1,1485	160,790	40	1,5470	618,800

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

122. $Cd(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
2	1,0154	20,31	18	1,1682	210,3
4	1,0326	41,30	20	1,1904	238,1
6	1,0502	63,01	25	1,2488	312,2
8	1,0683	85,46	30	1,3124	393,7
10	1,0869	108,7	35	1,3822	483,8
12	1,1061	132,7	40	1,4590	583,6
14	1,1261	157,7	50	1,6356	817,8
16	1,1468	183,5			

123. $HgCl_2$ (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0065	3	1,0236	5	1,0411
2	1,0150	4	1,0323	6	1,0500

124. Tl_2SO_4 (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0076	4	1,0360
2	1,0170	5	1,0456
3	1,0265		

125. $Tl(NO_3)_2$ (25°)

%	d_4^{25}	%	d_4^{25}
1	1,0056	5	1,0409
2	1,0142	6	1,0501
3	1,0230	7	1,0594
4	1,0319		

126. $SnCl_2$ (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,0068	10,07	24	1,2159	291,8
2	1,0146	20,29	26	1,2377	321,8
4	1,0306	41,22	28	1,2603	352,9
6	1,0470	62,82	30	1,2837	385,1
8	1,0638	85,10	35	1,3461	471,1
10	1,0810	108,1	40	1,4145	565,8
12	1,0986	131,8	45	1,4897	670,4
14	1,1167	156,3	50	1,5729	786,5
16	1,1353	181,6	55	1,6656	916,1
18	1,1545	207,8	60	1,7695	1062
20	1,1743	234,9	65	1,8865	1226
22	1,1948	262,9			

Scanned with OKEN Scanner

V-2-d (continuare)

127. $SnCl_4$ (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,007	10,07	24	1,212	290,9
2	1,015	20,30	26	1,233	320,6
4	1,031	41,24	28	1,255	351,4
6	1,047	62,82	30	1,278	383,4
8	1,064	85,12	35	1,337	468,0
10	1,081	108,1	40	1,403	561,2
12	1,099	131,9	45	1,475	663,8
14	1,117	156,4	50	1,555	777,5
16	1,135	181,6	55	1,644	904,2
18	1,154	207,7	60	1,742	1045
20	1,173	234,6	65	1,851	1203
22	1,192	262,2	70	1,971	1380

128. $PbCl_2$ (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
0,1	0,99954	0,6	1,00414
0,2	1,00046	0,7	1,00506
0,3	1,00138	0,8	1,00598
0,4	1,00230	0,9	1,00690
0,5	1,00320		

129. $Pb(NO_3)_2$ (15°)

%	d_4^{15}
5	1,0449
10	1,0937
15	1,1467
25	1,2678
30	1,3358

130. $Pb(NO_3)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l	%	d_4^{18}	Corecție pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	g/l
1	1,0074	2,1	10,074	16	1,1557	3,5	184,912
2	1,0163	2,1	20,326	18	1,1789	3,7	212,202
4	1,0344	2,3	41,376	20	1,2030	3,9	240,600
6	1,0529	2,5	63,174	22	1,2277	4,1	270,094
8	1,0720	2,7	85,760	24	1,2529	4,3	300,696
10	1,0918	2,9	109,180	26	1,2783	4,5	332,358
12	1,1123	3,1	133,476	28	1,3037	4,8	365,036
14	1,1336	3,3	158,704	30	1,3289	5,0	398,670

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-e. Densităţile soluţiilor unor săruri anorganice în apă. Sisteme ternare

1. NaCl în soluţie de NaOH (20°)

Soluţiile sunt saturate cu NaCl

NaOH g/l	NaCl g/l	d_4^{20}	NaOH g/l	NaCl g/l	d_4^{20}
10	308	1,200	350	85	1,350
50	297	1,230	400	61	1,375
100	253	1,250	450	42	1,400
150	213	1,270	500	30	1,425
200	173	1,290	550	26	1,450
250	139	1,305	600	22	1,470
300	112	1,330	640	18	1,490

2. KCl în soluţie de KOH (20°)

Soluţiile sunt saturate cu KCl

KOH g/l	KCl g/l	d_4^{20}	KOH g/l	KCl g/l	d_4^{20}
10	293	1,185	450	53	1,370
50	255	1,195	500	40	1,397
100	211	1,210	550	29	1,425
150	178	1,225	600	22	1,450
200	148	1,245	650	16	1,475
250	124	1,270	700	14	1,500
300	104	1,295	750	13	1,525
350	85	1,320	800	11	1,550
400	68	1,345	850	9	1,580

3. J_2 în soluţie de KJ (7,9°)

Soluţiile sunt saturate cu iod

% KJ	% J_2	$d_4^{7,9}$	% KJ	% J_2	$d_4^{7,9}$
1,80	1,17	1,0233	8,66	7,37	1,1381
3,16	2,30	1,0432	10,04	8,88	1,1636
4,63	3,64	1,0667	11,03	9,95	1,1892
5,94	4,78	1,0880	11,89	11,18	1,2109
7,20	6,04	1,1111	12,64	12,06	1,2292

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f. Densitățile unor soluții de substanțe organice în apă. Alcooli

1. Alcool metilic, CH_3OH (15°)

% greutate	% volum	d_4^{15}	% greutate	% volum	d_4^{15}
1	1,25	0,99727	46	53,54	0,92627
2	2,50	0,99543	47	54,60	0,92436
3	3,75	0,99370	48	55,64	0,92242
4	4,99	0,99198	49	56,68	0,92048
5	6,22	0,99029	50	57,71	0,91852
6	7,45	0,98864	51	58,74	0,91653
7	8,68	0,98701	52	59,76	0,91451
8	9,91	0,98547	53	60,77	0,91248
9	11,13	0,98394	54	61,78	0,91044
10	12,35	0,98241	55	62,78	0,90839
11	13,56	0,98093	56	63,78	0,90631
12	14,77	0,97945	57	64,77	0,90421
13	15,98	0,97802	58	65,75	0,90210
14	17,18	0,97660	59	66,73	0,89996
15	18,38	0,97518	60	67,69	0,89781
16	19,58	0,97377	61	68,65	0,89563
17	20,77	0,97237	62	69,61	0,89341
18	21,96	0,97096	63	70,55	0,89117
19	23,15	0,96955	64	71,49	0,88890
20	24,33	0,96814	65	72,42	0,88662
21	25,51	0,96673	66	73,34	0,88433
22	26,69	0,96533	67	74,26	0,88203
23	27,86	0,96392	68	75,17	0,87971
24	29,03	0,96251	69	76,08	0,87739
25	30,19	0,96108	70	76,98	0,87507
26	31,35	0,95963	71	77,86	0,87271
27	32,51	0,95817	72	78,75	0,87033
28	33,66	0,95668	73	79,62	0,86792
29	34,81	0,95518	74	80,48	0,86546
30	35,95	0,95366	75	81,34	0,86300
31	37,09	0,95213	76	82,18	0,86051
32	38,22	0,95056	77	83,02	0,85801
33	39,35	0,94896	78	83,86	0,85551
34	40,48	0,94734	79	84,68	0,85300
35	41,59	0,94570	80	85,50	0,85048
36	42,71	0,94404	81	86,31	0,84794
37	43,82	0,94237	82	87,11	0,84536
38	44,92	0,94067	83	87,90	0,84274
39	46,02	0,93894	84	88,68	0,84009
40	47,11	0,93720	85	89,45	0,83742
41	48,20	0,93543	86	90,21	0,83475
42	49,28	0,93365	87	90,97	0,83207
43	50,35	0,93185	88	91,72	0,82937
44	51,42	0,93001	89	92,46	0,82667
45	52,49	0,92815	90	93,19	0,82396

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

% greutate	% volum	d_4^{15}	% greutate	% volum	d_4^{15}
91	93,92	0,82124	96	97,37	0,80713
92	94,63	0,81849	97	98,04	0,80428
93	95,33	0,81568	98	98,70	0,80143
94	96,02	0,81285	99	99,35	0,79859
95	96,70	0,80999	100	100,00	0,79577

2. Alcool etilic, C_2H_5OH

Pentru diversele utilizări posibile ale tabelelor V-2-f_2...f_5, v. şi notele generale la tabelele V-4...V-7 (pag. 1244)

d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l	d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l
0,9999	0,07	0,05	0,5	0,9845	11,86	9,57	94,2
				0,9840	12,32	9,94	97,8
0,9995	0,33	0,26	2,6	0,9835	12,78	10,32	101,4
0,9990	0,67	0,53	5,3	0,9830	13,25	10,71	105,2
0,9985	1,00	0,80	8,0	0,9825	13,72	11,09	108,9
0,9980	1,34	1,06	10,6	0,9820	14,20	11,48	112,7
0,9975	1,68	1,34	13,3	0,9815	14,68	11,88	116,5
0,9970	2,02	1,61	16,0	0,9810	15,16	12,28	120,3
0,9965	2,37	1,89	18,8	0,9805	15,65	12,68	124,2
0,9960	2,72	2,17	21,6	0,9800	16,14	13,08	128,1
0,9955	3,07	2,45	24,3				
0,9950	3,42	2,73	27,2	0,9795	16,64	13,49	132,0
				0,9790	17,14	13,90	136,0
0,9945	3,78	3,02	30,0	0,9785	17,64	14,32	140,0
0,9940	4,14	3,31	32,9	0,9780	18,14	14,73	143,9
0,9935	4,51	3,60	35,8	0,9775	18,64	15,15	147,9
0,9930	4,88	3,90	38,7	0,9770	19,14	15,56	151,9
0,9925	5,25	4,20	41,7	0,9765	19,65	15,98	155,9
0,9920	5,63	4,51	44,7	0,9760	20,15	16,40	159,9
0,9915	6,01	4,81	47,7	0,9755	20,65	16,82	163,9
0,9910	6,40	5,13	50,8	0,9750	21,16	17,23	167,9
0,9905	6,79	4,44	53,8				
0,9900	7,18	5,76	57,0	0,9745	21,66	17,65	171,9
				0,9740	22,16	18,07	175,8
				0,9735	22,65	18,48	179,8
0,9895	7,58	6,09	60,2	0,9730	23,14	18,89	183,7
0,9890	7,99	6,41	63,4	0,9725	23,63	19,30	187,6
0,9885	8,40	6,75	66,6	0,9720	24,12	19,71	191,4
0,9880	8,81	7,08	69,9	0,9715	24,60	20,12	195,3
0,9875	9,23	7,42	73,3	0,9710	25,08	20,52	199,1
0,9870	9,66	7,77	76,6	0,9705	25,56	20,92	202,8
0,9865	10,09	8,12	80,0	0,9700	26,03	21,32	206,6
0,9860	10,52	8,48	83,5				
0,9855	10,96	8,84	87,0	0,9695	26,50	21,71	210,3
0,9850	11,41	9,20	90,6	0,9690	26,96	22,10	214,0

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l	d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l
0,9685	27,42	22,49	217,6	0,9460	43,77	36,75	347,3
0,9680	27,87	22,87	221,2	0,9455	44,06	37,01	349,6
0,9675	28,32	23,25	224,7	0,9450	44,35	37,28	352,0
0,9670	28,76	23,63	228,2				
0,9665	29,20	24,00	231,7	0,9445	44,64	37,54	354,3
0,9660	29,64	24,37	235,2	0,9440	44,93	37,80	356,6
0,9655	30,06	24,73	238,6	0,9435	45,22	38,07	358,8
0,9650	30,49	25,09	241,9	0,9430	45,50	38,33	361,1
				0,9425	45,79	38,59	363,4
0,9645	30,91	25,45	245,3	0,9420	46,07	38,84	365,6
0,9640	31,32	25,81	248,5	0,9415	46,35	39,10	367,8
0,9635	31,73	26,16	251,8	0,9410	46,63	39,35	370,0
0,9630	32,14	26,51	255,0	0,9405	46,90	39,61	372,2
0,9625	32,54	26,85	258,2	0,9400	47,18	39,86	374,4
0,9620	32,93	27,19	261,3	0,9395	47,45	40,11	376,6
0,9615	33,33	27,53	264,5	0,9390	47,72	40,37	378,7
0,9610	33,71	27,86	267,5	0,9385	47,99	40,62	380,9
0,9605	34,10	28,19	270,6	0,9380	48,26	40,87	383,0
0,9600	34,47	28,52	273,6	0,9375	48,53	41,11	385,1
				0,9370	48,80	41,36	387,2
0,9595	34,85	28,85	276,6	0,9365	49,06	41,61	389,3
0,9590	35,22	29,17	279,5	0,9360	49,33	41,85	391,4
0,9585	35,59	29,49	282,4	0,9355	49,59	42,10	393,5
0,9580	35,95	29,81	285,3	0,9350	49,85	42,34	395,6
0,9575	36,31	30,12	288,2				
0,9570	36,67	30,43	291,0	0,9345	50,11	42,59	397,6
0,9565	37,02	30,74	293,8	0,9340	50,37	42,83	399,7
0,9560	37,37	31,05	296,6	0,9335	50,62	43,07	401,7
0,9555	37,72	31,36	299,3	0,9330	50,88	43,31	403,8
0,9550	38,06	31,66	302,1	0,9325	51,14	43,55	405,8
				0,9320	51,39	43,79	407,8
0,9545	38,40	31,96	304,8	0,9315	51,64	44,03	409,8
0,9540	38,74	32,25	307,4	0,9310	51,89	44,27	411,8
0,9535	39,07	32,55	310,1	0,9305	52,14	44,51	413,8
0,9530	39,40	32,84	312,7	0,9300	52,39	44,75	415,8
0,9525	39,73	33,13	315,3				
0,9520	40,06	33,42	317,9	0,9295	52,64	44,98	417,8
0,9515	40,38	33,71	320,5	0,9290	52,89	45,22	419,7
0,9510	40,70	33,99	323,0	0,9285	53,14	45,46	421,7
0,9505	41,02	34,28	325,5	0,9280	53,39	45,69	423,7
0,9500	41,33	34,56	328,0	0,9275	53,63	45,93	425,6
				0,9270	53,88	46,16	427,6
0,9495	41,64	34,84	330,5	0,9265	54,12	46,39	429,5
0,9490	41,95	35,11	333,0	0,9260	54,36	46,63	431,4
0,9485	42,26	35,39	335,4	0,9255	54,60	46,86	433,3
0,9480	42,57	35,66	337,8	0,9250	54,84	47,09	435,2
0,9475	42,87	35,94	340,2				
0,9470	43,17	36,21	342,6	0,9245	55,08	47,32	437,1
0,9465	43,47	36,48	345,0	0,9240	55,32	47,55	439,0

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l	d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l
0,9235	55,56	47,78	440,9	0,8995	66,24	58,49	525,7
0,9230	55,80	48,01	442,8	0,8990	66,45	58,71	527,4
0,9225	56,03	48,24	444,7	0,8985	66,66	58,93	529,0
0,9220	56,27	48,47	446,5	0,8980	66,87	59,15	530,7
0,9215	56,50	48,70	448,4	0,8975	67,08	59,36	532,3
0,9210	56,74	48,93	450,3	0,8970	67,29	59,58	534,0
0,9205	56,97	49,16	452,1	0,8965	67,50	59,80	535,6
0,9200	57,21	49,39	454,0	0,8960	67,70	60,02	537,3
0,9195	57,44	49,61	455,8	0,8955	67,91	60,23	538,9
0,9190	57,67	49,84	457,6	0,8950	68,12	60,45	540,5
0,9185	57,90	50,07	459,5	0,8945	68,32	60,66	542,2
0,9180	58,13	50,29	461,3	0,8940	68,53	60,88	543,8
0,9175	58,36	50,52	463,1	0,8935	68,73	61,10	545,4
0,9170	58,59	50,75	464,9	0,8930	68,94	61,31	547,1
0,9165	58,82	50,97	466,7	0,8925	69,14	61,53	548,7
0,9160	59,05	51,20	468,6	0,8920	69,34	61,75	550,3
0,9155	59,27	51,42	470,4	0,8915	69,55	61,96	551,9
0,9150	59,50	51,65	472,2	0,8910	69,75	62,18	553,5
0,9145	59,72	51,87	473,9	0,8905	69,95	62,39	555,1
0,9140	59,95	52,09	475,7	0,8900	70,16	62,61	556,7
0,9135	60,17	52,32	477,5	0,8895	70,36	62,82	558,3
0,9130	60,40	52,54	479,3	0,8890	70,56	63,04	559,9
0,9125	60,62	52,76	481,1	0,8885	70,76	63,25	561,5
0,9120	60,84	52,99	482,8	0,8880	70,96	63,47	563,1
0,9115	61,06	53,21	484,6	0,8875	71,16	63,68	564,7
0,9110	61,29	53,43	486,4	0,8870	71,36	63,90	566,3
0,9105	61,51	53,65	488,1	0,8865	71,56	64,11	567,9
0,9100	61,73	53,88	489,9	0,8860	71,76	64,33	569,4
0,9095	61,95	54,10	491,6	0,8855	71,96	64,54	571,0
0,9090	62,17	54,32	493,3	0,8850	72,15	64,75	572,6
0,9085	62,39	54,54	495,1	0,8845	72,35	64,97	574,2
0,9080	62,61	54,76	496,8	0,8840	72,55	65,18	575,7
0,9075	62,82	54,98	498,6	0,8835	72,74	65,40	577,3
0,9070	63,04	55,20	500,3	0,8830	72,94	65,61	578,8
0,9065	63,26	55,43	502,0	0,8825	73,14	65,82	580,4
0,9060	63,47	55,65	503,7	0,8820	73,33	66,04	581,9
0,9055	63,69	55,87	505,4	0,8815	73,53	66,25	583,5
0,9050	63,91	56,09	507,1	0,8810	73,72	66,46	585,0
0,9045	64,12	56,31	508,9	0,8805	73,92	66,67	586,6
0,9040	64,34	56,52	510,6	0,8800	74,11	66,89	588,1
0,9035	64,55	56,74	512,3	0,8795	74,30	67,10	589,6
0,9030	64,76	56,96	513,9	0,8790	74,49	67,31	591,2
0,9025	64,98	57,18	515,6	0,8785	74,69	67,52	592,7
0,9020	65,19	57,40	517,3	0,8780	74,88	67,74	594,2
0,9015	65,40	57,62	519,0	0,8775	75,07	67,95	595,7
0,9010	65,61	57,84	520,7	0,8770	75,26	68,16	597,3
0,9005	65,82	58,06	522,4	0,8765	75,45	68,37	598,8
0,9000	66,03	58,27	524,0	0,8760	75,64	68,58	600,3

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l	d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l
0,8755	75,84	68,80	601,8	0,8515	84,47	78,79	670,3
0,8750	76,02	69,01	603,3	0,8510	84,64	78,99	671,6
0,8745	76,21	69,22	604,8	0,8505	84,80	79,20	673,0
0,8740	76,40	69,43	606,3	0,8500	84,97	79,40	674,3
0,8735	76,59	69,64	607,8	0,8495	85,14	79,60	675,7
0,8730	76,78	69,85	609,3	0,8490	85,31	79,81	677,0
0,8725	76,97	70,06	610,8	0,8485	85,47	80,01	678,3
0,8720	77,15	70,27	612,3	0,8480	85,64	80,21	679,6
0,8715	77,34	70,48	613,8	0,8475	85,81	80,42	680,9
0,8710	77,53	70,70	615,2	0,8470	85,97	80,62	682,3
0,8705	77,71	70,91	616,7	0,8465	86,14	80,82	683,6
0,8700	77,90	71,12	618,2	0,8460	86,30	81,02	684,9
0,8695	78,08	71,33	619,7	0,8455	86,46	81,22	686,2
0,8690	78,27	71,54	621,1	0,8450	86,63	81,43	687,5
0,8685	78,45	71,74	622,6	0,8445	86,79	81,63	688,8
0,8680	78,64	71,95	624,0	0,8440	86,95	81,83	690,0
0,8675	78,82	72,16	625,5	0,8435	87,11	82,03	691,3
0,8670	79,00	72,37	626,9	0,8430	87,28	82,23	692,6
0,8665	79,18	72,58	628,4	0,8425	87,44	82,43	693,9
0,8660	79,37	72,79	629,8	0,8420	87,60	82,63	695,2
0,8655	79,55	73,00	631,3	0,8415	87,76	82,83	696,4
0,8650	79,73	73,21	632,7	0,8410	87,92	83,03	697,7
0,8645	79,91	73,42	634,1	0,8405	88,08	83,23	699,0
0,8640	80,09	73,63	635,6	0,8400	88,23	83,43	700,2
0,8635	80,27	73,83	637,0	0,8395	88,39	83,63	701,5
0,8630	80,45	74,04	638,5	0,8390	88,55	83,83	702,7
0,8625	80,63	74,25	639,9	0,8385	88,71	84,03	704,0
0,8620	80,81	74,46	641,3	0,8380	88,86	84,22	705,2
0,8615	80,99	74,67	642,7	0,8375	89,02	84,42	706,5
0,8610	81,17	74,87	644,1	0,8370	89,18	84,62	707,7
0,8605	81,34	75,08	645,5	0,8365	89,33	84,82	708,9
0,8600	81,52	75,29	646,9	0,8360	89,48	85,01	710,1
0,8595	81,70	75,50	648,4	0,8355	89,64	85,21	711,4
0,8590	81,87	75,70	649,7	0,8350	89,79	85,41	712,6
0,8585	82,05	75,91	651,1	0,8345	89,94	85,60	713,8
0,8580	82,23	76,12	652,5	0,8340	90,09	85,80	715,0
0,8575	82,40	76,32	653,9	0,8335	90,24	85,99	716,2
0,8570	82,57	76,53	655,3	0,8330	90,40	86,19	717,4
0,8565	82,75	76,74	656,7	0,8325	90,55	86,38	718,5
0,8560	82,92	76,94	658,1	0,8320	90,70	86,58	719,7
0,8555	83,10	77,15	659,4	0,8315	90,84	86,77	720,9
0,8550	83,27	77,35	660,8	0,8310	90,99	86,97	722,1
0,8545	83,44	77,56	662,2	0,8305	91,14	87,16	723,3
0,8540	83,61	77,76	663,6	0,8300	91,29	87,35	724,4
0,8535	83,78	77,97	664,9	0,8295	91,43	87,55	725,6
0,8530	83,96	78,17	666,3	0,8290	91,58	87,74	726,7
0,8525	84,13	78,38	667,6	0,8285	91,72	87,93	727,9
0,8520	84,30	78,58	669,0	0,8280	91,87	88,12	729,0

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l	d_{15}^{15}	% volume	% greutate	g/l
0,8275	92,01	88,31	730,2	0,8105	96,49	94,55	765,7
0,8270	92,15	88,50	731,3	0,8100	96,61	94,73	766,7
0,8265	92,30	88,69	732,4	0,8095	96,73	94,90	767,6
0,8260	92,44	88,88	733,6	0,8090	96,85	95,08	768,6
0,8255	92,58	89,07	734,7	0,8085	96,96	95,25	769,5
0,8250	92,72	89,26	735,8	0,8080	97,08	95,43	770,4
0,8245	92,86	89,45	736,9	0,8075	97,19	95,60	771,3
0,8240	93,00	89,64	738,0	0,8070	97,31	95,77	772,2
0,8235	93,14	89,83	739,1	0,8065	97,42	95,94	773,1
0,8230	93,28	90,02	740,2	0,8060	97,54	96,11	774,0
0,8225	93,41	90,20	741,3	0,8055	97,65	96,29	774,9
0,8220	93,55	90,39	742,4	0,8050	97,76	96,46	775,8
0,8215	93,68	90,58	743,5	0,8045	97,87	96,63	776,7
0,8210	93,82	90,76	744,5	0,8040	97,99	96,79	777,6
0,8205	93,95	90,95	745,6	0,8035	98,09	96,96	778,5
0,8200	94,09	91,13	746,6	0,8030	98,20	97,13	779,3
0,8195	94,22	91,32	747,7	0,8025	98,31	97,30	780,2
0,8190	94,35	91,50	748,7	0,8020	98,42	97,47	781,0
0,8185	94,48	91,68	749,8	0,8015	98,52	97,63	781,9
0,8180	94,61	91,87	750,8	0,8010	98,63	97,80	782,7
0,8175	94,75	92,05	751,9	0,8005	98,74	97,97	783,6
0,8170	94,87	92,23	752,9	0,8000	98,84	98,13	784,4
0,8165	95,00	92,41	753,9	0,7995	98,95	98,30	785,2
0,8160	95,13	92,59	754,9	0,7990	99,05	98,46	786,1
0,8155	95,26	92,77	755,9	0,7985	99,15	98,63	786,9
0,8150	95,38	92,96	756,9	0,7980	99,26	98,79	787,7
0,8145	95,51	93,13	757,9	0,7975	99,36	98,95	788,5
0,8140	95,63	93,31	758,9	0,7970	99,46	99,11	789,3
0,8135	95,76	93,49	759,9	0,7965	99,56	99,28	790,1
0,8130	95,88	93,67	760,9	0,7960	99,66	99,44	790,8
0,8125	96,00	93,85	761,9	0,7955	99,76	99,60	791,6
0,8120	96,13	94,03	762,9	0,7950	99,86	99,76	792,4
0,8115	96,25	94,24	763,8	0,7945	99,95	99,92	793,2
0,8110	96,37	94,38	764,8	0,7942	100,00	100,00	793,6

3. Densităţile soluţiilor de alcool etilic în apă, la diferite temperaturi

(v. notele pag. 1244).

% greutate	d_4^{10}	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{25}	d_4^{30}	d_4^{35}	d_4^{40}
0	0,99973	0,99913	0,99823	0,99708	0,99568	0,99406	0,99225
1	785	725	636	520	379	217	034
2	602	542	453	336	194	031	0,98846
3	426	365	275	157	014	0,98849	663
4	258	195	103	0,98984	0,98839	672	485
5	098	032	0,98938	817	670	501	311
6	0,98946	0,98877	780	656	507	335	142
7	801	729	627	500	347	172	0,97975
8	660	584	478	346	189	009	808
9	524	442	331	193	031	0,97846	641

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

% greutate	d_4^{10}	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{25}	d_4^{30}	d_4^{35}	d_4^{40}
10	0,98393	0,98304	0,98187	0,98043	0,97875	0,97685	0,97475
11	267	171	047	0,97897	723	527	312
12	145	041	0,97910	753	573	371	150
13	026	0,97914	775	611	424	216	0,96989
14	0,97911	790	643	472	278	063	829
15	800	669	514	334	133	0,96911	670
16	692	552	387	199	0,96990	760	512
17	583	433	259	062	844	607	352
18	473	313	129	0,96923	697	452	189
19	363	191	0,96997	782	547	294	023
20	252	068	864	639	395	134	0,95856
21	139	0,96944	729	495	242	0,95973	687
22	024	818	592	348	087	809	516
23	0,96907	689	453	199	0,95929	643	343
24	787	558	312	048	769	476	168
25	665	424	168	0,95895	607	306	0,94991
26	539	287	020	738	442	133	810
27	406	144	0,95867	576	272	0,94955	625
28	268	0,95996	710	410	098	774	438
29	125	844	548	241	0,94922	590	248
30	0,95977	686	382	067	741	403	055
31	823	524	212	0,94890	557	214	0,93860
32	665	357	038	709	370	021	662
33	502	186	0,94860	525	180	0,93825	461
34	334	011	679	337	0,93986	626	257
35	162	0,94832	494	146	790	425	051
36	0,94986	650	306	0,93952	591	221	0,92843
37	805	464	114	756	390	016	634
38	620	273	0,93919	556	186	0,92808	422
39	431	079	720	353	0,92979	597	208
40	238	0,93882	518	148	770	385	0,91992
41	042	682	314	0,92940	558	170	774
42	0,93842	478	107	729	344	0,91952	554
43	639	271	0,92897	516	128	733	332
44	433	062	685	301	0,91910	513	108
45	226	0,92852	472	085	692	291	0,90884
46	017	640	257	0,91868	472	069	660
47	0,92806	426	041	649	250	0,90845	434
48	593	211	0,91823	429	028	621	207
49	379	0,91995	604	208	0,90805	396	0,89979
50	162	776	384	0,90985	580	168	750
51	0,91943	555	160	760	353	0,89940	519
52	723	333	0,90936	534	125	710	288
53	502	110	711	307	0,89896	479	056
54	279	0,90885	485	079	667	248	0,88823

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

% greutate	d_4^{10}	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{25}	d_4^{30}	d_4^{35}	d_4^{40}
55	0,91055	0,90659	0,90258	0,89850	0,89437	0,89016	0,88589
56	0,90831	433	031	621	206	0,88784	356
57	607	207	0,89803	392	0,88975	552	122
58	381	0,89980	574	162	744	319	0,87888
59	154	752	344	0,88931	512	085	653
60	0,89927	523	113	699	278	0,87851	417
61	698	293	0,88882	466	044	615	180
62	468	062	650	233	0,87809	379	0,86943
63	237	0,88830	417	0,87998	574	142	705
64	006	597	183	763	337	0,86905	466
65	0,88774	364	0,87948	527	100	667	227
66	541	130	713	291	0,86863	429	0,85987
67	308	0,87895	477	054	625	190	747
68	074	660	241	0,86817	387	0,85950	507
69	0,87839	424	004	759	148	710	266
70	602	187	0,86766	340	0,85908	470	025
71	365	0,86949	527	100	667	228	0,84783
72	127	710	287	0,85859	426	0,84986	540
73	0,86888	470	047	618	184	743	297
74	648	229	0,85806	376	0,84941	500	053
75	408	0,85988	564	134	698	257	0,83809
76	168	747	322	0,84891	455	013	564
77	0,85927	505	079	647	211	0,83768	319
78	685	262	0,84835	403	0,83966	523	074
79	442	018	590	158	720	277	0,82827
80	197	0,84772	344	0,83911	473	029	578
81	0,84950	525	096	664	224	0,82780	329
82	702	277	0,83848	415	0,82974	530	079
83	453	028	599	164	724	279	0,81828
84	203	0,83777	348	0,82913	473	027	576
85	0,83951	525	095	660	0,82220	0,81774	322
86	697	271	0,82840	405	0,81965	519	067
87	441	014	583	148	708	262	0,80811
88	181	0,82754	323	0,81888	448	003	552
89	0,82919	492	062	626	186	0,80742	291
90	654	227	0,81797	362	0,80922	478	028
91	386	0,81959	529	094	655	211	0,79761
92	114	688	257	0,80823	384	0,79941	491
93	0,81839	413	0,80983	549	111	669	220
94	561	134	705	272	0,79835	393	0,78947
95	278	0,80852	424	0,79991	555	114	670
96	0,80991	566	138	706	271	0,78831	388
97	698	274	0,79846	415	0,78981	542	100
98	399	0,79975	547	117	684	247	0,77806
99	094	670	243	0,78814	382	0,77946	507
100	0,79784	360	0,78934	506	075	641	203

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

4. Tăria reală a alcoolului etilic la +15 °C, corespunzătoare tăriei aparente citită cu alcoolmetrul

(v. notele pag. 1244).

Temperatură	Tărie aparentă									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Tărie reală la +15 °C									
10	1,33	2,34	3,35	4,36	5,39	6,42	7,46	8,50	9,53	10,58
11	1,28	2,28	3,29	4,30	5,33	6,35	7,39	8,42	9,44	10,48
12	1,22	2,23	3,24	4,24	5,26	6,28	7,31	8,33	9,34	10,37
13	1,16	2,16	3,16	4,17	5,18	6,19	7,21	8,21	9,23	10,25
14	1,09	2,09	3,09	4,09	5,10	6,10	7,11	8,12	9,12	10,13
15	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
16	0,91	1,91	2,91	3,90	4,90	5,89	6,88	7,86	8,86	9,86
17	0,82	1,82	2,80	3,80	4,80	5,78	6,76	7,75	8,73	9,71
18	0,71	1,71	2,70	3,69	4,68	5,65	6,63	7,61	8,58	9,55
19	0,60	1,60	2,59	3,57	4,56	5,53	6,49	7,46	8,42	9,39
20	0,48	1,48	2,46	3,44	4,42	5,38	6,35	7,31	8,26	9,22
21	0,36	1,35	2,33	3,30	4,28	5,24	6,19	7,15	8,10	9,05
22	0,23	1,22	2,20	3,17	4,14	5,09	6,04	6,99	7,93	8,87
23	0,09	1,07	2,05	3,01	3,98	4,93	5,87	6,81	7,74	8,68
24	—	0,93	1,90	2,86	3,82	4,76	5,70	6,63	7,55	8,48
25	—	0,77	1,75	2,71	3,66	4,60	5,53	6,45	7,37	8,29

Temperatură	Tărie aparentă									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Tărie reală la +15 °C									
10	11,64	12,71	13,79	14,87	15,95	17,05	18,16	19,28	20,36	21,44
11	11,54	12,59	13,66	14,72	15,78	16,86	17,95	19,03	20,10	21,16
12	11,41	12,45	13,50	14,54	15,59	16,65	17,71	18,78	19,82	20,87
13	11,28	12,31	13,34	14,37	15,39	16,43	17,47	18,52	19,58	20,57
14	11,14	12,16	13,18	14,19	15,20	16,23	17,24	18,27	19,28	20,29
15	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00
16	10,85	11,82	12,82	13,81	14,79	15,77	16,76	17,75	18,72	19,70
17	10,70	11,67	12,65	13,62	14,59	15,56	16,52	17,50	18,45	19,42
18	10,53	11,49	12,46	13,41	14,36	15,32	16,27	17,23	18,16	19,12
19	10,35	11,30	12,26	13,20	14,14	15,09	16,02	16,96	17,89	18,82
20	10,18	11,13	12,07	13,00	13,91	14,86	15,77	16,70	17,61	18,53
21	9,99	10,93	11,86	12,78	13,70	14,62	15,52	16,43	17,33	18,23
22	9,81	10,74	11,66	12,56	13,48	14,37	15,26	16,16	17,04	17,94
23	9,61	10,53	11,44	12,34	13,28	14,13	15,01	15,90	16,77	17,64
24	9,41	10,32	11,22	12,11	12,99	13,88	14,75	15,62	16,48	17,34
25	9,21	10,11	11,00	11,88	12,76	13,64	14,49	15,34	16,19	17,04

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

Temperatura	Tărie aparentă									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	Tărie reală la + 15 °C									
10	22,52	23,60	24,69	25,76	26,84	27,90	28,96	30,01	31,05	32,07
11	22,22	23,28	24,35	25,41	26,47	27,52	28,56	29,60	30,64	31,65
12	21,92	22,96	24,00	25,05	26,10	27,14	28,17	29,19	30,22	31,23
13	21,60	22,63	23,67	24,69	25,72	26,75	27,77	28,79	29,81	30,81
14	21,31	22,32	23,34	24,35	25,37	26,38	27,39	28,40	29,41	30,41
15	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00	26,00	27,00	28,00	29,00	30,00
16	20,69	21,68	22,67	23,65	24,64	25,63	26,61	27,60	28,59	29,58
17	20,39	21,36	22,34	23,31	24,29	25,27	26,25	27,23	28,21	29,19
18	20,08	21,04	22,01	22,97	23,94	24,90	25,87	26,84	27,82	28,79
19	19,77	20,72	21,68	22,63	23,58	24,54	25,50	26,46	27,42	28,39
20	19,47	20,41	21,36	22,30	23,24	24,19	25,13	26,09	27,04	28,01
21	19,15	20,08	21,03	21,96	22,89	23,82	24,76	25,71	26,65	27,60
22	18,77	19,76	20,69	21,61	22,54	23,46	24,39	25,33	26,27	27,21
23	18,54	19,44	20,37	21,28	22,20	23,11	24,03	24,97	25,89	26,83
24	18,22	19,12	20,03	20,94	21,85	22,76	23,67	24,59	25,52	26,45
25	17,91	18,80	19,70	20,60	21,50	22,40	23,31	24,22	25,14	26,06

Temperatura	Tărie aparentă									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	Tărie reală la +15 °C									
10	33,07	34,07	35,07	36,06	37,04	38,05	39,04	40,03	41,03	42,01
11	32,66	33,66	34,66	35,65	36,64	37,59	38,62	39,62	40,61	41,60
12	32,24	33,24	34,24	35,23	36,23	37,22	38,21	39,21	40,21	41,20
13	31,82	32,82	33,82	34,82	35,81	36,81	37,81	38,81	39,81	40,80
14	31,41	32,41	33,41	34,41	35,41	36,41	37,40	38,40	39,40	40,40
15	31,00	32,00	33,00	34,00	35,00	36,00	37,00	38,00	39,00	40,00
16	30,58	31,58	32,58	33,58	34,58	35,57	36,58	37,59	38,59	39,59
17	30,18	31,18	32,17	33,17	34,17	35,18	36,18	37,19	38,19	39,19
18	29,76	30,76	31,76	32,76	33,76	34,77	35,77	36,78	37,79	38,79
19	29,36	30,35	31,35	32,34	33,34	34,35	35,36	36,37	37,38	38,38
20	28,98	29,96	30,95	31,95	32,94	33,95	34,95	35,97	36,97	37,98
21	28,57	29,54	30,53	31,53	32,53	33,54	34,55	35,56	36,57	37,58
22	28,17	29,14	30,12	31,12	32,12	33,13	34,14	35,16	36,17	37,18
23	27,77	28,74	29,72	30,71	31,71	32,72	33,73	34,75	35,76	36,77
24	27,39	28,35	29,32	30,31	31,31	32,32	33,32	34,34	35,36	36,37
25	27,00	27,95	28,92	29,91	30,90	31,91	32,92	33,94	34,95	35,97

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

Temperatură	Tărie aparentă									
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
	Tărie reală la +15 °C									
10	43,01	43,99	44,96	45,94	46,93	47,91	48,89	49,86	50,84	51,84
11	42,59	43,58	44,57	45,55	46,54	47,53	48,51	49,49	50,48	51,47
12	42,20	43,19	44,18	45,16	46,16	47,15	48,13	49,12	50,11	51,10
13	41,79	42,79	43,78	44,77	45,77	46,77	47,76	48,75	49,74	50,74
14	41,40	42,40	43,40	44,39	45,39	46,39	47,38	48,38	49,37	50,37
15	41,00	42,00	43,00	44,00	45,00	46,00	47,00	48,00	49,00	50,00
16	40,59	41,60	42,60	43,60	44,61	45,62	46,62	47,62	48,62	49,63
17	40,20	41,20	42,21	43,21	44,23	45,23	46,24	47,24	48,25	49,26
18	39,80	40,81	41,81	42,81	43,84	44,85	45,86	46,86	47,87	48,89
19	39,39	40,40	41,41	42,42	43,44	44,46	45,47	46,48	47,49	48,51
20	38,99	40,00	41,01	42,02	43,05	44,07	45,09	46,09	47,11	48,13
21	38,59	39,61	40,62	41,63	42,66	43,68	44,70	45,71	46,73	47,76
22	38,19	39,20	40,22	41,23	42,26	43,29	44,31	45,33	46,35	47,38
23	37,79	38,80	39,82	40,83	41,86	42,89	43,92	44,94	45,97	47,00
24	37,39	38,40	39,41	40,43	41,52	42,49	43,52	44,55	45,58	46,61
25	36,99	38,01	39,02	40,04	41,08	42,10	43,13	44,17	45,19	46,23

Temperatură	Tărie aparentă									
	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
	Tărie reală la +15 °C									
10	52,82	53,82	54,80	55,79	56,78	57,77	58,74	59,73	60,72	61,70
11	52,46	53,45	54,45	55,43	56,42	57,41	58,40	59,38	60,37	61,36
12	52,10	53,09	54,08	55,08	56,07	57,06	58,05	59,04	60,03	61,02
13	51,74	52,73	53,73	54,72	55,72	56,71	57,71	58,71	59,70	60,69
14	51,37	52,37	53,36	54,36	55,36	56,36	57,35	58,35	59,35	60,34
15	51,00	52,00	53,00	54,00	55,00	56,00	57,00	58,00	59,00	60,00
16	50,63	51,63	52,64	53,64	54,64	55,64	56,64	57,65	58,65	59,65
17	50,26	51,26	52,27	53,28	54,28	55,28	56,29	57,30	58,30	59,30
18	49,90	50,90	51,91	52,91	53,92	54,93	55,93	56.94	57,95	58,96
19	49,52	50,53	51,54	52,55	53,56	54,57	55,57	56,59	57,60	58,61
20	49,15	50,16	51,17	52,18	53,19	54,20	55,21	56,23	57,24	58,25
21	48,78	49,79	50,80	51,81	52,82	53,84	54,85	55,87	56,89	57,91
22	48,40	49,42	50,43	51,45	52,46	53,47	54,49	55,51	56,53	57,55
23	48,03	49,05	50,07	51,08	52,09	53,11	54,13	55,15	56,18	57,20
24	47,64	48,67	49,69	50,71	51,72	52,75	53,76	54,79	55,82	56,84
25	47,26	48,29	49,32	50,33	51,35	52,37	53,40	54,42	55,45	56,48

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

Temperatura	Tărie aparentă									
	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	Tărie reală la +15 °C									
10	62,69	63,68	64,68	65,67	66,66	67,65	68,64	69,62	70,60	71,59
11	62,36	63,35	64,35	65,34	66,33	67,32	68,31	69,30	70,29	71,28
12	62,02	63,01	64,01	65,01	66,00	67,00	67,99	68,98	69,97	70,96
13	61,68	62,68	63,68	64,68	65,68	66,67	67,66	68,65	69,65	70,64
14	61,34	62,34	63,34	64,34	65,34	66,33	67,33	68,32	69,32	70,32
15	61,00	62,00	63,00	64,00	65,00	66,00	67,00	68,00	69,00	70,00
16	60,66	61,66	62,66	63,66	64,66	65,66	66,67	67,67	68,67	69,67
17	60,31	61,31	62,32	63,32	64,32	65,33	66,34	67,34	68,34	69,35
18	59,96	60,97	61,98	62,99	63,99	64,99	65,99	67,00	68,01	69,02
19	59,61	60,63	61,64	62,64	63,65	64,66	65,67	66,68	67,69	68,70
20	59,26	60,28	61,29	62,30	63,31	64,32	65,33	66,34	67,35	68,36
21	58,92	59,94	60,95	61,96	62,97	63,97	65,00	66,00	67,02	68,04
22	58,57	59,58	60,60	61,61	62,62	63,63	64,65	65,67	66,69	67,71
23	58,22	59,24	60,26	61,27	62,28	63,29	64,31	65,33	66,35	67,37
24	57,87	58,89	59,91	60,93	61,94	62,95	63,97	64,99	66,01	67,04
25	57,51	58,53	59,56	60,58	61,59	62,60	63,63	64,64	65,67	66,70

Temperatura	Tărie aparentă									
	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
	Tărie reală la +15 °C									
10	72,59	73,58	74,56	75,55	76,53	77,52	78,50	79,49	80,47	81,46
11	72,27	73,26	74,25	75,25	76,23	77,23	78,21	79,19	80,18	81,17
12	71,96	72,95	73,94	74,94	75,93	76,92	77,91	78,89	79,89	80,88
13	71,64	72,64	73,63	74,63	75,62	76,61	77,61	78,60	79,59	80,59
14	71,32	72,32	73,31	74,31	75,30	76,30	77,30	78,30	79,29	80,29
15	71,00	72,00	73,00	74,00	75,00	76,00	77,00	78,00	79,00	80,00
16	70,68	71,68	72,68	73,69	74,69	75,69	76,69	77,69	78,70	79,70
17	70,36	71,36	72,36	73,37	74,37	75,38	76,39	77,39	78,40	79,40
18	70,03	71,04	72,04	73,05	74,06	75,06	76,08	77,09	78,09	79,10
19	69,71	70,72	71,72	72,73	73,74	74,75	75,77	76,78	77,79	78,80
20	69,38	70,40	71,40	72,42	73,43	74,43	75,45	76,47	77,48	78,50
21	69,06	70,07	71,08	72,10	73,11	74,12	75,14	76,16	77,18	78,20
22	68,73	69,74	70,76	71,77	72,79	73,81	74,83	75,85	76,87	77,90
23	68,39	69,41	70,43	71,45	72,46	73,48	74,51	75,54	76,56	77,59
24	68,06	69,08	70,10	71,13	72,14	73,17	74,20	75,22	76,25	77,28
25	67,73	68,75	69,77	70,80	71,82	72,84	73,87	74,90	75,94	76,97

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

Temperatură	Tărie aparentă									
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
	Tărie reală la +15 °C									
10	82,45	83,44	84,42	85,40	86,37	87,35	88,33	89,30	90,28	91,24
11	82,16	83,15	84,13	85,12	86,10	87,09	88,07	89,05	90,03	91,00
12	81,88	82,87	83,85	84,84	85,83	86,82	87,80	88,79	89,77	90,75
13	81,59	82,58	83,57	84,56	85,55	86,55	87,54	88,54	89,52	90,50
14	81,29	82,29	83,28	84,28	85,28	86,28	87,27	88,26	89,26	90,25
15	81,00	82,00	83,00	84,00	85,00	86,00	87,00	88,00	89,00	90,00
16	80,71	81,71	82,71	83,71	84,72	85,73	86,73	87,73	88,74	89,74
17	80,41	81,42	82,42	83,43	84,44	85,45	86,45	87,46	88,47	89,48
18	80,11	81,12	82,13	83,14	84,16	85,17	86,18	87,20	88,21	89,22
19	79,82	80,83	81,84	82,85	83,87	84,89	85,91	86,92	87,94	88,96
20	79,52	80,53	81,54	82,56	83,58	84,60	85,62	86,65	87,67	88,70
21	79,22	80,23	81,25	82,27	83,29	84,32	85,35	86,37	87,40	88,43
22	78,92	79,94	80,95	81,98	83,00	84,04	85,07	86,10	87,13	88,17
23	78,62	79,64	80,66	81,68	82,71	83,75	84,78	85,82	86,86	87,90
24	78,31	79,34	80,36	81,38	82,42	83,46	84,50	85,54	86,58	87,63
25	78,00	79,03	80,06	81,08	82,12	83,17	84,21	85,25	86,30	87,35

Temperatură	Tărie aparentă									
	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
	Tărie reală la +15 °C									
10	92,21	93,17	94,13	95,09	96,05	97,00	97,95	98,89	99,83	—
11	91,97	92,95	93,92	94,88	95,84	96,80	97,76	98,71	99,66	—
12	91,73	92,71	93,69	94,66	95,63	96,60	97,57	98,53	99,50	—
13	91,49	92,48	93,46	94,44	95,42	96,40	97,38	98,35	99,34	—
14	91,24	92,24	93,23	94,22	95,21	96,20	97,19	98,18	99,17	—
15	91,00	92,00	93,00	94,00	95,00	96,00	97,00	98,00	99,00	100,000
16	90,75	91,75	92,77	93,77	94,78	95,79	96,80	97,81	98,82	99,83
17	90,50	91,51	92,53	93,54	94,56	95,58	96,60	97,62	98,64	99,67
18	90,25	91,27	92,29	93,31	94,34	95,37	96,39	97,42	98,46	99,50
19	89,99	91,00	92,05	93,08	94,12	95,15	96,19	97,23	98,28	99,33
20	89,73	90,77	91,81	92,85	93,89	94,93	95,99	97,04	98,10	99,16
21	89,47	90,52	91,56	92,61	93,66	94,71	95,77	96,84	97,92	98,99
22	89,21	90,26	91,31	92,37	93,44	94,49	95,56	96,63	97,72	98,81
23	88,95	90,01	91,07	92,13	93,20	94,27	95,34	96,43	97,53	98,63
24	88,68	89,75	90,81	91,88	92,96	94,04	95,13	96,22	97,34	98,45
25	88,41	89,48	90,56	91,64	92,72	93,81	94,91	96,01	97,14	98,29

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

5. Prepararea soluțiilor de alcool etilic de diferite concentrații dintr'un alcool mai concentrat

(v. notele pag. 1244).

% volume în alcoolul diluat	% volume în alcoolul de diluat							
	100	98	96	95	94	92	90	85
	Cantitatea de apă, în cm³, necesară pentru diluarea a 100 cm³ alcool, cu concentrația de mai sus, pentru a obține un alcool cu concentrația arătată în stânga tabelei							
95	6,5	3,8	1,2	—	—	—	—	—
90	13,2	10,4	7,7	6,4	5,1	2,5	—	—
85	20,5	17,6	14,7	13,3	12,0	9,2	6,6	—
80	28,6	25,5	22,4	20,9	19,5	16,6	13,8	6,8
75	37,6	34,3	31,1	29,5	28,0	24,9	21,9	14,5
70	47,7	44,2	40,8	39,2	37,5	34,3	31,1	23,1
65	59,4	55,6	52,0	50,2	48,5	45,0	41,6	33,0
60	72,8	68,8	64,9	63,0	61,1	57,3	53,6	44,5
55	88,6	84,3	80,1	78,0	75,9	71,8	67,9	57,9
50	107,4	102,7	98,1	95,9	93,6	89,2	84,7	73,9
45	130,3	125,1	120,1	117,6	115 1	110,2	105,3	93,3
40	158,6	152,8	147,2	144,5	141,7	136,2	130,8	117,3
35	194,6	188,2	181,8	178,7	175,6	169,4	163,3	148,0
30	242,4	235,0	227,7	224,1	220,5	213,3	206,2	188,6
25	308,9	300,2	291,6	287,3	283,0	274,5	266,1	245,1
20	408,5	397,8	387,2	381,9	376,6	366,2	355,8	329,8
15	574,7	560,5	546,6	539,7	532,7	518,9	505,3	471,0
10	907,1	886,4	865,1	855,6	845,3	824,9	804,5	753,6

% volume în alcoolul diluat	% volume în alcoolul de diluat								
	80	75	70	65	60	55	50	45	40
	Cantitatea de apă în cm³, necesară pentru diluarea a 100 cm³ alcool, cu concentrația de mai sus, pentru a obține un alcool cu concentrația arătată în stânga tabelei								
75	7,2	—	—	—	—	—	—	—	—
70	15,3	7,6	—	—	—	—	—	—	—
65	24,7	16,4	8,1	—	—	—	—	—	—
60	35,4	26,5	17,6	8,8	—	—	—	—	—
55	48,1	38,3	28,6	19,0	9,5	—	—	—	—
50	63,0	52,4	41,7	31,3	20,5	10,3	—	—	—
45	81,4	69,5	57,8	46,1	34,5	22,9	11,4	—	—
40	104,0	90,8	77,6	64,5	51,4	38,5	22,5	12,7	—
35	132,9	117,8	102,8	87,9	70,1	58,3	43,6	28,9	14,4
30	171,0	153,5	136,3	118,9	101,7	84,5	67,5	50,4	33,5
25	224,3	203,6	182,8	162,2	141,6	121,2	100,7	80,4	60,1
20	304,0	278,3	252,6	227,0	201,4	176,0	150,5	125,3	100,0
15	436,8	403,8	368,8	334,9	301,1	267,3	233,6	200,0	166,4
10	702,9	652,2	601,6	551,1	500,5	450,2	399,8	—	—

Scanned with OKEN Scanner

V-2-f (continuare)

6. Alcool propilic, C_3H_8O

% greutate	d_4^0	d_4^{15}	d_4^{20}	% greutate	d_4^0	d_4^{15}	d_4^{20}
0	0,9999	0,999	0,996	55	0,913	0,902	0,891
5	0,993	0,992	0,988	60	0,903	0,892	0,881
10	0,987	0,985	0,980	65	0,893	0,882	0,870
15	0,983	0,979	0,973	70	0,884	0,872	0,860
20	0,979	0,972	0,964	75	0,874	0,862	0,850
25	0,972	0,963	0,954	80	0,863	0,852	0,839
30	0,963	0,954	0,944	85	0,853	0,841	0,829
35	0,953	0,943	0,933	90	0,843	0,831	0,819
40	0,943	0,933	0,923	95	0,832	0,820	0,808
45	0,933	0,923	0,912	100	0,819	0,808	0,796
50	0,923	0,912	0,902				

7. Alcool *iso*-propilic, C_3H_8O

% greutate	d_4^0	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{30}
0	0,9999	0,999	0,998	0,996
5	0,992	0,990	0,989	0,987
10	0,986	0,984	0,982	0,979
15	0,981	0,978	0,977	0,972
20	0,978	0,972	0,970	0,964
25	0,973	0,964	0,962	0,955
30	0,965	0,955	0,952	0,945
35	0,956	0,945	0,942	0,934
40	0,945	0,933	0,931	0,922
45	0,934	0,922	0,919	0,911
50	0,922	0,910	0,907	0,899
55	0,911	0,899	0,895	0,887
60	0,899	0,887	0,883	0,875
65	0,888	0,875	0,870	0,863
70	0,876	0,863	0,858	0,851
75	0,864	0,852	0,846	0,839
80	0,853	0,840	0,834	0,827
85	0,841	0,828	0,822	0,815
90	0,829	0,816	0,810	0,803
95	0,816	0,803	0,797	0,790
100	0,802	0,789	0,785	0,777

8. Glicerină, $C_3H_8O_3$

%	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{25}	d_4^{30}	g/l (20°)
1	1,0015	1,0006	—	—	10,006
2	1,0040	1,0030	1,0017	—	20,060
4	1,0088	1,0077	1,0064	1,0042	40,308

V-2-f (continuare)

%	d_4^{15}	d_4^{20}	d_4^{25}	d_4^{30}	g/l (20°)
6	1,0136	1,0125	1,0112	1,0086	60,750
8	1,0185	1,0173	1,0159	1,0133	81,384
10	1,0234	1,0221	1,0207	1,0183	102,210
15	1,0359	1,0345	1,0329	1,0306	155,175
20	1,0486	1,0470	1,0453	1,0430	209,400
25	1,0614	1,0597	1,0575	1,0554	264,925
30	1,0744	1,0727	1,0706	1,0683	321,810
35	1,0878	1,0860	1,0837	1,0814	380,100
40	1,1013	1,0995	1,0971	1,0947	439,800
45	1,1149	1,1128	1,1106	1,1081	500,760
50	1,1285	1,1263	1,1239	1,1215	563,150
55	1,1425	1,1398	1,1374	1,1350	626,890
60	1,1564	1,1533	1,1511	1,1487	691,980
65	1,1703	1,1670	1,1647	1,1625	758,550
70	1,1842	1,1808	1,1784	1,1761	826,560
75	1,1979	1,1944	1,1919	1,1894	895,800
80	1,2114	1,2079	1,2054	1,2025	966,320
85	1,2249	1,2214	1,2187	—	1038,190
90	1,2382	1,2347	1,2320	—	1111,230
95	1,2512	1,2482	1,2451	—	1185,790
100	1,2641	1,2609	1,2580	—	1260,900

V-2-g. Densităţile unor soluţii de acizi organici în apă

1. Acid formic, CH_2O_2 (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0020	10,020	46	1,1109	511,014
2	1,0045	20,090	50	1,1208	560,400
3	1,0070	30,210	54	1,1296	609,984
4	1,0094	40,376	58	1,1382	660,156
5	1,0117	50,585	62	1,1474	711,388
6	1,0142	60,852	66	1,1566	763,356
7	1,0171	71,197	70	1,1656	815,920
8	1,0197	81,576	74	1,1753	869,722
9	1,0222	91,998	78	1,1819	921,882
10	1,0247	102,470	80	1,1861	948,880
12	1,0297	123,564	82	1,1897	975,554
14	1,0346	144,844	84	1,1930	1002,120
16	1,0394	166,304	86	1,1977	1030,022
18	1,0442	187,956	88	1,2013	1057,144
22	1,0538	231,836	90	1,2045	1084,050
26	1,0634	276,484	92	1,2079	1111,268
30	1,0730	321,900	94	1,2118	1139,092
34	1,0824	368,016	96	1,2159	1167,264
38	1,0920	414,960	98	1,2184	1194,032
42	1,1016	462,672	100	1,2213	1221,300

Scanned with OKEN Scanner

2. Acid acetic, $C_2H_4O_2$ (20°)

V-2-g (continuare)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
0	0,9983	—	51	1,0583	539,733
1	0,9997	9,997	52	1,0590	550,680
2	1,0012	20,024	53	1,0597	561,641
3	1,0026	30,078	54	1,0604	572,616
4	1,0041	40,164	55	1,0611	583,605
5	1,0055	50,275	56	1,0618	594,608
6	1,0069	60,414	57	1,0624	605,568
7	1,0084	70,588	58	1,0630	616,540
8	1,0098	80,784	59	1,0636	627,524
9	1,0112	91,008	60	1,0642	638,520
10	1,0126	101,260	61	1,0648	649,528
11	1,0140	111,540	62	1,0653	660,486
12	1,0154	121,848	63	1,0658	671,454
13	1,0168	132,184	64	1,0663	682,432
14	1,0181	142,534	65	1,0667	693,355
15	1,0195	152,925	66	1,0671	704,286
16	1,0208	163,328	67	1,0675	715,225
17	1,0222	173,774	68	1,0679	726,172
18	1,0235	184,230	69	1,0683	737,127
19	1,0248	194,712	70	1,0686	748,020
20	1,0261	205,220	71	1,0689	758,919
21	1,0274	215,754	72	1,0691	769,752
22	1,0287	226,314	73	1,0693	780,589
23	1,0299	236,877	74	1,0695	791,430
24	1,0312	247,488	75	1,0697	802,275
25	1,0324	258,100	76	1,0699	813,124
26	1,0336	268,736	77	1,0700	823,900
27	1,0348	279,396	78	1,0700	834,600
28	1,0360	290,080	79	1,0700	845,300
29	1,0372	300,788	80	1,0699	855,920
30	1,0383	311,490	81	1,0698	866,538
31	1,0394	322,214	82	1,0696	877,072
32	1,0405	332,960	83	1,0694	887,602
33	1,0416	343,728	84	1,0691	899,044
34	1,0426	354,484	85	1,0688	908,480
35	1,0437	365,295	86	1,0684	918,824
36	1,0448	376,128	87	1,0679	929,073
37	1,0458	386,946	88	1,0674	939,312
38	1,0468	397,784	89	1,0668	949,452
39	1,0478	408,642	90	1,0660	959,400
40	1,0488	419,520	91	1,0652	969,332
41	1,0498	430,418	92	1,0643	979,156
42	1,0507	441,294	93	1,0632	988,776
43	1,0516	452,188	94	1,0620	998,280
44	1,0525	463,100	95	1,0606	1007,570
45	1,0534	474,030	96	1,0589	1016,544
46	1,0543	484,978	97	1,0570	1025,290
47	1,0551	495,897	98	1,0549	1033,802
48	1,0559	506,832	99	1,0525	1041,975
49	1,0567	517,783	100	1,0497	1049,700
50	1,0575	528,750			

Scanned with OKEN Scanner

V-2-g (continuare)

3. Acid oxalic, $C_2H_2O_4$ (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	g/l	%	$d_4^{17,5}$	g/l
1	1,0035	10,035	6	1,0278	61,668
2	1,0082	20,164	7	1,0326	72,282
3	1,0132	30,396	8	1,0375	83,000
4	1,0181	40,724	9	1,0424	93,816
5	1,0231	51,155			

4. Acid tartric, $C_4H_6O_6$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0028	10,028	22	1,1047	243,034
2	1,0071	20,142	24	1,1152	267,648
3	1,0114	30,342	26	1,1260	292,760
4	1,0158	40,632	28	1,1368	318,304
5	1,0202	51,010	30	1,1477	344,310
6	1,0247	61,482	32	1,1587	370,784
7	1,0293	72,051	34	1,1702	397,868
8	1,0340	82,720	36	1,1817	425,412
9	1,0387	93,483	38	1,1935	453,530
10	1,0435	104,350	40	1,2055	482,200
12	1,0533	126,396	42	1,2175	511,350
14	1,0633	148,862	44	1,2295	540,980
16	1,0736	171,776	48	1,2537	601,776
18	1,0840	195,120	50	1,2660	633,000
20	1,0944	218,880			

5. Acid citric, $C_6H_8O_7$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
2	1,0072	20,144	22	1,0880	239,360
4	1,0145	40,580	26	1,1055	287,430
6	1,0220	61,320	30	1,1242	337,260
8	1,0298	82,384	34	1,1430	388,620
10	1,0375	103,750	38	1,1622	441,636
12	1,0460	125,520	42	1,1814	496,188
14	1,0540	147,560	46	1,2015	552,690
16	1,0620	169,920	50	1,2223	611,150
18	1,0705	192,690			

Scanned with OKEN Scanner

V-2-h. Densitățile soluțiilor unor săruri ale acizilor organici în apă

1. Formiat de Na (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0049	10	1,0630	18	1,1164
2	1,0112	12	1,0762	20	1,1300
4	1,0239	14	1,0895	22	1,1439
6	1,0368	16	1,1029	24	1,1580
8	1,0498				

2. Formiat de NH_4 (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0019	12	1,0314	30	1,0760
2	1,0046	14	1,0366	35	1,0874
4	1,0101	16	1,0418	40	1,0984
6	1,0155	18	1,0469	45	1,1089
8	1,0209	22	1,0568	50	1,1189
10	1,0262	26	1,0665		

3. Formiat de Ca (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0056	6	1,0413	10	1,0708
2	1,0126	8	1,0560	12	1,0858
4	1,0268				

4. Acetat de Na (20°)

%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° Δd 10^4 *)	g/l	%	d_4^{20}	Corecție pentru 1° Δd 10^4 *)	g/l
1	1,0033	2,2	10,033	16	1,0807	3,6	172,912
2	1,0084	2,2	20,168	18	1,0913	3,8	196,434
4	1,0186	2,4	40,744	20	1,1021	4,0	220,420
6	1,0289	2,6	61,734	22	1,1130	4,2	244,860
8	1,0392	2,8	83,136	24	1,1240	4,4	269,760
10	1,0495	3,0	104,950	26	1,1351	4,6	295,126
12	1,0598	3,2	127,176	28	1,1462	4,8	320,936
14	1,0702	3,4	149,828				

*) Pentru semnificația mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-h (continuare)

5. Acetat de K (18°)

%	d_4^{18}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)	%	d_4^{18}	Corecţie pentru 1° $\Delta d \cdot 10^4$ *)
1	1,0038	2,2	18	1,0914	3,5
2	1,0089	2,4	20	1,1022	3,6
4	1,0191	2,5	24	1,1241	3,8
6	1,0293	2,7	28	1,1466	4,0
8	1,0395	2,8	35	1,1868	4,6
10	1,0497	2,9	40	1,2162	4,9
12	1,0599	3,1	50	1,2761	5,4
14	1,0703	3,2	60	1,3372	5,9
16	1,0808	3,3			

6. Acetat de NH_4 (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0008	12	1,0240	22	1,0429
2	1,0030	14	1,0279	24	1,0465
4	1,0074	16	1,0318	26	1,0500
6	1,0117	18	1,0356	28	1,0535
8	1,0159	20	1,0393	30	1,0569
10	1,0200				

7. Acetat de Ca (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0043	8	1,0447	16	1,0912
2	1,0100	10	1,0563	18	1,1029
4	1,0215	12	1,0679	20	1,1146
6	1,0331	14	1,0795	22	1,1263

8. Acetat de Ba (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0059	12	1,0908	24	1,1970
2	1,0133	14	1,1075	28	1,2356
4	1,0282	16	1,1246	30	1,2554
6	1,0433	18	1,1421	35	1,3069
8	1,0587	20	1,1599	40	1,3608
10	1,0745				

*) Pentru semnificaţia mărimii Δd, v. pag. 1065.

Scanned with OKEN Scanner

V-2-h (continuare)

9. Acetat de Pb, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (18°)

%	d_4^{18}	g/l	%	d_4^{18}	g/l
1	1,0061	10,061	16	1,1283	180,528
2	1,0137	20,274	18	1,1473	206,514
4	1,0290	41,160	20	1,1663	233,260
6	1,0446	62,676	24	1,2063	289,512
8	1,0605	84,840	28	1,2489	349,692
10	1,0768	107,680	30	1,2711	381,330
12	1,0936	131,232	35	1,3304	465,640
14	1,1109	155,526	40	1,3994	559,760

10. Acetat de uranil, $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
1	1,0055	10,055	3	1,0203	30,609
2	1,0129	20,258	4	1,0278	41,112

11. Palmitat de Na (90°)

%	d_4^{90}	g/l	%	d_4^{90}	g/l
1	0,9652	9,652	16	0,9637	154,192
2	0,9651	19,302	18	0,9635	173,430
4	0,9649	38,596	20	0,9633	192,660
6	0,9647	57,882	22	0,9631	211,882
8	0,9644	77,152	24	0,9629	231,096
10	0,9642	96,420	26	0,9627	250,302
12	0,9640	115,680	28	0,9626	269,528
14	0,9638	134,932	30	0,9624	288,720

12. Stearat de Na (90°)

%	d_4^{90}	g/l	%	d_4^{90}	g/l
1	0,965	9,65	10	0,962	96,20
2	0,964	19,28	12	0,961	115,32
4	0,964	38,56	14	0,961	134,54
6	0,963	57,78	16	0,960	153,60
8	0,962	76,96			

Scanned with OKEN Scanner

V-2-h (continuare)

13. Oxalat de Na (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0064	3	1,0229	4	1,0312
2	1,0147				

14. Oxalat de K (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0061	6	1,0441	12	1,0912
2	1,0136	8	1,0596	14	1,1072
4	1,0288	10	1,0753		

15. Oxalat acid de K (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$
1	1,0050	3	1,0174	4	1,0235
2	1,0112				

16. Oxalat de NH_4 (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
1	1,0035	4	1,0186	6	1,0292
2	1,0085	5	1,0238	7	1,0346
3	1,0135				

17. Lactat de Na (25°)

%	d_4^{25}	g/l	%	d_4^{25}	g/l
1	1,0022	10,022	6	1,0275	61,650
2	1,0072	20,144	8	1,0377	83,016
4	1,0173	40,692	10	1,0478	104,78

18. Tartrat de Na (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0052	10	1,0702	20	1,1471
2	1,0123	12	1,0851	22	1,1633
4	1,0266	14	1,1002	24	1,1797
6	1,0410	16	1,1156	26	1,1963
8	1,0555	18	1,1313	28	1,2132

Scanned with OKEN Scanner

V-2-h (continuare)

19. Tartrat acid de Na (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
1	1,0061	4	1,0225	6	1,0335
2	1,0115	5	1,0280	7	1,0391
3	1,0170				

20. Tartrat de K (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0048	12	1,0798	26	1,1855
2	1,0114	14	1,0941	30	1,2181
4	1,0248	16	1,1087	35	1,2606
6	1,0383	18	1,1236	40	1,3051
8	1,0519	20	1,1387	50	1,4001
10	1,0657	22	1,1540		

21. Tartrat de Na şi K (20°)

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1	1,0049	12	1,0818	24	1,1735
2	1,0116	14	1,0965	26	1,1896
4	1,0252	16	1,1114	28	1,2059
6	1,0390	18	1,1265	32	1,2394
8	1,0530	20	1,1419	36	1,2742
10	1,0673	22	1,1576		

22. Tartrat de K şi antimonil (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	g/l	%	$d_4^{17,5}$	g/l
1	1,005	10,05	4	1,026	41,04
2	1,012	20,24	5	1,034	51,70
3	1,019	30,57	6	1,042	62,52

23. Citrat de Na (25°)

%	d_4^{25}	g/l	%	d_4^{25}	g/l
1	1,0047	10,047	5	1,0355	51,775
2	1,0124	20,248	6	1,0432	62,592
3	1,0201	30,603	7	1,0510	73,570
4	1,0278	41,112	8	1,0589	84,712

Scanned with OKEN Scanner

V-2-h (continuare)

24. Ftalat de Na (25°)

%	d_4^{25}	g/l	%	d_4^{25}	g/l
1	1,0031	10,031	6	1,0334	62,004
2	1,0092	20,184	8	1,0456	83,648
4	1,0213	40,852	10	1,0579	106,790

V-2-i. Densităţile soluţiilor unor substanţe organice în apă

1. Formaldehidă (18°)

%	d_4^{18}	%	d_4^{18}	%	d_4^{18}
2	1,0048	16	1,0475	28	1,0859
4	1,0106	18	1,0539	30	1,0921
6	1,0162	20	1,0602	32	1,0983
8	1,0220	22	1,0665	34	1,1043
10	1,0280	24	1,0730	36	1,1108
12	1,0342	26	1,0795	38	1,1173
14	1,0410				

2. Acetaldehidă

%	$t°$	d	%	$t°$	d
15,86	19,0	1,0028	70,24	18,6	0,9236
44,90	19,4	0,9857	70,90	18,4	0,9170
55,03	18,4	0,9725	85,47	18,6	0,8544
60,18	19,0	0,9586	100	19,0	0,7830

3. Acetonă (25°)

%	d_4^{25}	%	d_4^{25}	%	d_4^{25}
5	0,990	40	0,937	75	0,856
10	0,983	45	0,927	80	0,843
15	0,976	50	0,916	85	0,830
20	0,969	55	0,904	90	0,816
25	0,961	60	0,893	95	0,802
30	0,954	65	0,881	100	0,786
35	0,945	70	0,869		

Scanned with OKEN Scanner

V-2-i (continuare)

4. Albumină (17,5°)

%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$	%	$d_4^{17,5}$
1	1,0026	15	1,0384	40	1,1058
2	1,0054	20	1,0515	45	1,1204
3	1,0078	25	1,0644	50	1,1352
5	1,0130	30	1,0780	55	1,1511
10	1,0261	35	1,0919		

5. Glucoză, $C_6H_{12}O_6$ (20°)

%	d_4^{20}	g/l	%	d_4^{20}	g/l
2	1,0058	20,116	18	1,0712	192,816
4	1,0138	40,552	20	1,0798	215,960
6	1,0216	61,296	22	1,0886	239,492
8	1,0296	82,368	24	1,0974	263,376
10	1,0377	103,770	26	1,1064	287,664
12	1,0460	125,520	28	1,1155	312,340
14	1,0542	147,588	30	1,1247	337,410
16	1,0626	170,016			

6. Zaharoză, $C_{12}H_{22}O_{11}$

%	d_4^{15}	d_4^{20}	g/l 20°	%	d_4^{15}	d_4^{20}	g/l 20°
0	0,99913	0,99823	—	20	1,08233	1,08094	216,1880
1	1,00301	1,00209	10,0209	21	1,08682	1,08540	227,9340
2	1,00693	1,00599	20,1198	22	1,09134	1,08990	239,7780
3	1,01087	1,00991	30,2973	23	1,09588	1,09441	251,7143
4	1,01484	1,01386	40,5544	24	1,10046	1,09896	263,7504
5	1,01884	1,01784	50,8920	25	1,10507	1,10354	275,8850
6	1,02287	1,02185	61,3110	26	1,10972	1,10817	288,1242
7	1,02692	1,02587	71,8109	27	1,11440	1,11282	300,4614
8	1,03100	1,02993	82,3944	28	1,11911	1,11750	312,9000
9	1,03512	1,03402	93,0618	29	1,12386	1,12223	325,4467
10	1,03925	1,03813	103,8130	30	1,12863	1,12698	338,0940
11	1,04343	1,04228	114,6508	31	1,13345	1,13176	350,8456
12	1,04762	1,04646	125,5752	32	1,13831	1,13659	363,7088
13	1,05186	1,05066	136,5858	33	1,14319	1,14145	376,6785
14	1,05612	1,05490	147,6860	34	1,14811	1,14634	389,7556
15	1,06041	1,05916	158,8740	35	1,15306	1,15127	402,9445
16	1,06473	1,06345	170,1520	36	1,15806	1,15624	416,2464
17	1,06909	1,06778	181,5226	37	1,16308	1,16124	429,6588
18	1,07347	1,07213	192,9834	38	1,16814	1,16628	443,1864
19	1,07789	1,07653	204,5407	39	1,17325	1,17136	456,8304

Scanned with OKEN Scanner

V-2-i (continuare)

%	d_4^{15}	d_4^{20}	g/l 20°	%	d_4^{15}	d_4^{20}	g/l 20°
40	1,17837	1,17648	470,5920	61	1,29476	1,29234	788,3274
41	1,18355	1,18162	484,4642	62	1,30071	1,29827	804,9274
42	1,18875	1,18679	498,4518	63	1,30672	1,30426	821,6838
43	1,19400	1,19202	512,5686	64	1,31275	1,31026	838,5664
44	1,19927	1,19727	526,7988	65	1,31882	1,31631	855,6015
45	1,20460	1,20257	541,1565	66	1,32493	1,32241	872,7906
46	1,20994	1,20789	555,6294	67	1,33109	1,32854	890,1218
47	1,21534	1,21326	570,2322	68	1,33727	1,33470	907,5960
48	1,22076	1,21865	584,9520	69	1,34350	1,34092	925,2348
49	1,22623	1,22409	599,8041	70	1,34976	1,34716	943,0120
50	1,23173	1,22958	614,7900	72		1,3598	979,0560
51	1,23721	1,23509	629,8959	74		1,3725	1015,650
52	1,24285	1,24063	645,1276	76		1,3854	1052,904
53	1,24847	1,24623	660,5019	78		1,3985	1090,830
54	1,25412	1,25186	676,0044	80		1,4117	1129,360
55	1,25981	1,25753	691,6415	82		1,4251	1168,582
56	1,26554	1,26323	707,4088	84		1,4386	1208,424
57	1,27131	1,26898	723,3186	86		1,4522	1248,892
58	1,27711	1,27476	739,3608	88		1,4660	1290,080
59	1,28296	1,28058	755,5422	89		1,4730	1310,970
60	1,28884	1,28644	771,8640				

7. Tanin (15°)

%	d_4^{15}	g/l	%	d_4^{15}	g/l
1	1,004	10,04	10	1,041	104,10
2	1,008	20,16	12	1,049	125,88
3	1,012	30,36	14	1,057	147,98
4	1,016	40,64	16	1,066	170,56
5	1,020	51,00	18	1,074	193,32
6	1,024	61,44	20	1,082	216,40
8	1,032	82,56			

V-2-j. Densităţile unor soluţii în disolvanţi neapoşi

1. Sulf în CS_2 (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
0	1,2708	7	1,3047	14	1,3399
1	1,2755	8	1,3096	15	1,3450
2	1,2802	9	1,3145	16	1,3502
3	1,2852	10	1,3195	17	1,3553
4	1,2901	11	1,3246	18	1,3604
5	1,2949	12	1,3297	19	1,3656
6	1,2998	13	1,3348	20	1,3709

Scanned with OKEN Scanner

V-2-j (continuare)

2. HCl în alcool etilic (25°)

%	d_4^{25}	%	d_4^{25}
0,00	0,7881	5,22	0,8174
1,27	0,7907	13,47	0,8642

3. H_2SO_4 în acid acetic (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
29,9	1,271	70,1	1,592
49,9	1,422	90,1	1,758

4. H_2SO_4 în eter etilic (10°)

%	d_4^{10}	%	d_4^{10}	%	d_4^{10}
9,84	0,767	52,1	1,147	84,9	1,559
16,8	0,819	58,3	1,217	91,6	1,666
21,8	0,858	64,9	1,299	97,4	1,769
29,6	0,926	72,0	1,383	98,7	1,795
39,2	1,013	78,1	1,461	100	1,828
46,2	1,083				

5. Alcool etilic în eter etilic (15°)

%	d_4^{15}	%	d_4^{15}	%	d_4^{15}
10	0,7320	18	0,7419	26	0,7514
12	0,7344	20	0,7443	28	0,7540
14	0,7368	22	0,7467	30	0,7567
16	0,7393	24	0,7490		

V-2-k. Variații de volum la diluare, neutralizare, amestecare

V-2-k_1. Variații de volum la diluarea unor soluții apoase

În tabelă se indică variațiile de volum, Δv, în cm^3, ce se produc la prepararea unor soluții, ce conțin n echivalenți într'un litru la 20 °C, pornind dela 0,5 l soluție de diluat și 0,5 l apă.

Substanță disolvată	n	Δv	n	Δv	n	Δv	n	Δv
HCl	0,165	—2,0	0,247	—3,8	0,300	—6,1	0,510	—11,4
LiCl	0,139	—2,7	0,207	—5,4	0,359	—11,0	0,460	—17,5
NaCl	0,096	—1,6	0,215	—7,1	0,399	—21,4	0,500	—31,6
KCl	0,095	—2,3	0,213	—7,7	0,306	—14,4	0,500	—31,7
$CaCl_2$	0,099	—2,8	0,240	—9,0	0,304	—13,4	0,491	—28,1
$SrCl_2$	0,125	—4,0	0,195	—8,3	0,298	—14,8	0,470	—30,0
Zaharoză	0,139	—3,5	0,243	—10,2	0,300	—15,8	0,499	—44,5

Scanned with OKEN Scanner

V-2-k$_2$. Variaţii de volum la netralizare

In tabelă se indică variaţiile de volum, în cm^3, ce se produc la neutralizarea a 500 cm^3 acid cu 500 cm^3 bază de aceeaşi concentraţie (n echivalenţi la litru) la 20 °C.

Substanţă \ n =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH + HCl	9,8	18,0	25,1	31,8	37,6	42,8	47,2	51,3	54,6	57,3
+ HBr	10,0	18,5	26,3	33,4	39,7	45,5	50,6	55,2	58,5	61,6
+ HJ	9,7	18,4	26,8	34,2	40,1	—	—	—	—	—
NH_3 + HCl	—	—6,5	—	—12,3	—	—17,6	—	—22,5	—24,7	—
NaOH + ac. formic	5,8	11,1	14,5	17,9	21,0	22,2	23,0	24,1	24,4	23,9
+ ac. acetic	5,3	9,1	12,2	14,4	15,7	16,7	15,7	15,4	—	—
NH_3 + ac. formic	—	—12,4	—	—24,5	—	—36,1	—	—46,9	—	—57,0
+ ac. acetic	—	—14,6	—	—28,6	—	—42,0	—	—54,9	—	—67,7

V-2-k$_3$. Variaţii de volum la amestecarea soluţiilor apoase ale unor substanţe anorganice

In tabelă se indică variaţiile de volum, Δv, în cm^3, ce se produc la amestecarea a 500 cm^3 din soluţia 1, de concentraţie M_1 moli la litru, cu 500 cm^3 din soluţia 2 de concentraţie M_2 moli la litru.

Substanţă în soluţia 1	M_1	Substanţă în soluţia 2	M_2	Δv
HCl	7	$ZnCl_2$	3,5	20,0
H_2SO_4	1	HNO_3	2	0,0
H_2SO_4	1	Na_2SO_4	1	3,3
H_2SO_4	1	$(NH_4)_2SO_4$	1	2,7
H_2SO_4	1	$MgSO_4$	1	2,1
H_2SO_4	1	$CuSO_4$	1	1,2
H_2SO_4	1	$ZnSO_4$	1	1,5
$LiNO_3$	1	$AgNO_3$	1	0,0
NaCl	1	HCl	1	0,0
NaCl	4	LiCl	6	—0,3
NaCl	4	LiCl	5	—0,2
NaCl	4	LiCl	4	0,0
NaCl	4	LiCl	3	—0,6
NaCl	4	LiCl	2	—1,1
NaCl	4	LiCl	1	—1,8
NaCl	2	LiCl	2	0,0
NaCl	1	NaOH	1	0,1
NaCl	3	NaCl	0,5	—1,2
NaCl	1	KCl	1	0,0
NaCl	2	KCl	2	—0,1
NaCl	3	KCl	3	0,0
NaCl	3	KCl	0,5	—1,1
NaCl	2	NH_4Cl	2	—0,1

Scanned with OKEN Scanner

V-2-k_3 (continuare)

Substanță în soluția 1	M_1	Substanță în soluția 2	M_2	Δv
NaCl	4	$MgCl_2$	4	—1,9
NaCl	3	$MgCl_2$	4	—2,9
NaCl	2	$MgCl_2$	4	—3,4
NaCl	1	$MgCl_2$	4	—4,1
NaCl	3,9	$MgCl_2$	1,95	—0,3
NaCl	3,9	$CaCl_2$	3,9	—2,7
NaCl	3,9	$CaCl_2$	1,95	—0,3
NaCl	3,9	$BaCl_2$	1	—0,2
NaCl	5	$ZnCl_2$	5	9,5
NaCl	0,25	$HgCl_2$	0,125	0,6
Na_2SO_4	0,5	NaOH	1	0,0
Na_2SO_4	2	$MgSO_4$	2	0,3
Na_2SO_4	0,75	$MgSO_4$	0,75	0,1
Na_2SO_4	2	$MgSO_4$	1	—1,0
Na_2SO_4	0,75	$MgSO_4$	0,375	—0,1
KCl	3	KCl	0,5	—1,1
KCl	3	$BaCl_2$	1,5	—0,9
KCl	3,3	$ZnCl_2$	3,3	5,9
KJ	3,8	CdJ_2	1,9	10,2
K_2SO_4	0,4	$(NH_4)_2SO_4$	0,4	0,1
K_2SO_4	0,3	$(NH_4)_2SO_4$	0,3	0,0
K_2SO_4	0,2	$CuSO_4$	0,2	—0,1
K_2SO_4	0,62	$CuSO_4$	0,62	0,1
K_2SO_4	0,25	$Al_2(SO_4)_3$	0,25	0,0
KNO_3	0,4	$Ba(NO_3)_2$	0,2	0,1
KCN	4	$CdCl_2$	1	11,4
$MgCl_2$	4,8	$FeCl_3$	4,8	—0,1
$MgCl_2$	2	$CaCl_2$	2	0,0
K_2CrO_4	4	CrO_3	0,5	5,7

Scanned with OKEN Scanner

V-3. TABELE AJUTĂTOARE PENTRU DETERMINAREA AREOMETRICĂ A DENSITĂŢILOR

V-3-a. Convertirea densităţilor determinate cu densimetrul

Densimetrul folosit $d^T_{T'}$	Baza de etalonare căutată $d^t_{t'}$									
	d^{25}_4	d^{20}_4	$d^{17,5}_4$	$d^{15,56}_4$	d^{15}_4	d^{15}_{15}	$d^{15,56}_{15,56}$	$d^{17,5}_{17,5}$	d^{20}_{20}	d^{25}_{25}
	Δ (în unităţi ale zecimalei a şasea)									
d^{25}_4	0	+115	+172	+217	+230	+1104	+1177	+1459	+1884	+2931
d^{20}_4	—115	0	+58	+102	+115	+989	+1062	+1345	+1769	+2816
$d^{17,5}_4$	—172	—58	0	+45	+58	+932	+1005	+1287	+1711	+2758
$d^{15,56}_4$	—217	—102	—45	0	+13	+887	+960	+1242	+1667	+2713
d^{15}_4	—230	—115	—58	—13	0	+874	+947	+1229	+1654	+2700
d^{15}_{15}	—1103	—988	—931	—886	—873	0	+73	+354	+779	+1826
$d^{15,56}_{15,56}$	—1176	—1061	—1004	—960	—947	—73	0	+281	+706	+1752
$d^{17,5}_{17,5}$	—1457	—1343	—1285	—1240	—1227	—354	—281	0	+424	+1471
d^{20}_{20}	—1881	—1766	—1708	—1664	—1651	—778	—705	—423	0	+1046
d^{25}_{25}	—2923	—2808	—2751	—2707	—2694	—1821	—1748	—1468	—1044	0

Dacă se determină densitatea unui lichid, cu un densimetru etalonat pentru a indica densitatea la temperatura T °C, în raport cu apă de T' °C, ($d^T_{T'}$) şi se doreşte să se cunoască $d^t_{t'}$, atunci:

$$d^t_{t'} = d^T_{T'} + \Delta d^T_{T'}.$$

Factorii de corecţie Δ sunt indicaţi în tabelă pentru bazele de etalonare uzuale ale densimetrelor.

Exemplu numeric. Cu un densimetru etalonat în d^{15}_{15}, s'a determinat densitatea unui lichid, $d^{15}_{15} = 1{,}5760$. Pentru a converti în baza d^{20}_4 se aplică formula:

$$d^{20}_4 = 1{,}5760 + (-0{,}000988)\ (1{,}5760)$$
$$= 1{,}5760 - 0{,}0015 = 1{,}5745.$$

Tabela este întocmită pe baza relaţiilor teoretice expuse în notele generale la tabelel V-1...V-3 (ecuaţiile 10 şi 33; pag. 115*), pentru areometre construite din sticlă de Jena 16III.

V-3-b. Corecţii de temperatură pentru densităţile produselor petrolifere

Pentru determinarea densităţii produselor petrolifere se utilizează densimetre prevăzute cu termometre, etalonate pe baza d_4^{15} (v. notele de la pag. 1153). In tabelă se redau corecţii de temperatură pentru diferenţe de 1 °C. Dacă determinarea densităţii s'a făcut la o temperatură mai înaltă decât 15 °C, corecţia se adună, în caz contrar se scade din valoarea citită.

Densitate	Corecţie *)	Densitate	Corecţie	Densitate	Corecţie
0,680...0,700	0,000910	0,800...0,810	0,000765	0,900...0,910	0,000633
0,700...0,710	0,000897	0,810...0,820	0,000752	0,910...0,920	0,000620
0,710...0,720	0,000884	0,820...0,830	0,000738	0,920...0,930	0,000607
0,720...0,730	0,000870	0,830...0,840	0,000725	0,930...0,940	0,000594
0,730...0,740	0,000857	0,840...0,850	0,000712	0,940...0,950	0,000581
0,740...0,750	0,000844	0,850...0,860	0,000699	0,950...0,960	0,000567
0,750...0,760	0,000831	0,860...0,870	0,000686	0,960...0,970	0,000554
0,760...0,770	0,000818	0,870...0,880	0,000673	0,970...0,980	0,000541
0,770...0,780	0,000805	0,880...0,890	0,000660	0,980...0,990	0,000528
0,780...0,790	0,000792	0,890...0,900	0,000647	0,990...1,000	0,000515
0,790...0,800	0,000778				

*) Valori după STAS 35-49.

V-3-c. Convertirea gradelor Baumé (°Bé) şi a gradelor A.P.I. (°A.P.I.) în densităţi relative, d_t^t

Scara Baumé „raţională'' pentru lichide mai grele decât apa	
$d_{15}^{15} = \frac{144,3}{144,3 - °Bé}$	$°Bé = 144,3 - \frac{144,3}{d_{15}^{15}}$
Scara Baumé „raţională'' pentru lichide mai uşoare decât apa	
$d_{15}^{15} = \frac{144,3}{144,3 + °Bé}$	$°Bé = \frac{144,3}{d_{15}^{15}} - 144,3$
Grade A.P.I. pentru derivaţi de petrol	
$d_{15,56}^{15,56} = \frac{141,5}{131,5 + °A.P.I.}$ 15,56 °C = 60 °F	$°A.P.I. = \frac{141,5}{d_{15,56}^{15,56}} - 131,5$

Note la tabela V-3-c. Areometrele etalonate în „grade'' empirice au fost utilizate, în industrie, într'un număr mare de variante. Principalul lor inconvenient constă în impreciziunea definiţiei „gradelor'' lor. Deaceea utilizarea lor nu mai este admisă astăzi. Scopul prezentei tabele este exclusiv acela de a permite înţelegerea indicaţiilor din literatura mai veche.

Scanned with OKEN Scanner

In scara Baumé iniţială, pentru lichidele mai grele decât apa, se nota cu 0° nivelul până la care se cufundă areometrul în apă pură şi cu 10°, nivelul corespunzând unei soluţii de sare de bucătărie de 10 % şi de aceeaşi temperatură. Intervalul dintre 0° şi 10° se împărţea în zece diviziuni egale, care se prelungeau apoi pe toată lungimea scării. Pentru lichidele mai uşoare decât apa, se inversează locurile punctelor 0° şi 10°, diviziunile rămânând aceleaşi. Cum sarea utilizată era rareori pură şi uscată, densitatea unei soluţii de sare de 10 % putea varia în limite destul de largi.

Mai târziu s'a introdus o scară Baumé aşa numită „raţională", în care se nota cu 66° nivelul până la care se cufundă areometrul într'un acid sulfuric concentrat, de tărie nedefinită (93...95 %). Intervalul dintre acest nivel şi 0° se diviza apoi în 66 grade. Admiţându-se pentru acidul sulfuric concentrat densitatea (inexactă) de 1,842, s'a ajuns la relaţia de convertire a gradelor Baumé în d_{15}^{15}, redată în această tabelă. Din cele spuse se vede că atât densităţile exprimate în °Bé cât şi relaţiile de convertire în d_{15}^{15} nu au decât o valoare aproximativă.

In afară de scara Baumé aşa zisă „raţională" mai sunt în uz şi alte scări Baumé. Relaţiile de convertire faţă de d_t^t sunt de aceeaşi formă ca la scara Baumé „raţională", diferiţi fiind numai modulii din formule şi temperaturile de etalonare. Se menţionează aici:

scara Baumé veche (modul 146,78; temp. 17,5 °C);
scara Baumé olandeză (modul 144; temp. 12,5 °C);
scara Baumé americană pentru lichide mai grele decât apa (modul 145; temp. 15,56 °C = 60 °F);
scara Baumé americană pentru lichide mai uşoare decât apa (modul 140 şi 130; temp. 60 °F).
scara Brix (modul 400; temp. 15,625 °C).

Gradele A.P.I. sunt utilizate, începând din anul 1921, numai pentru petrol şi derivaţii săi.

Note generale la tabelele V-1...V-3. Densitate şi greutate specifică.

1. Densitatea sau măsa specifică, ρ, a unui corp se defineşte prin ecuaţia:

$$\rho = \text{masă/volum} = m/v. \qquad (1)$$

Greutatea specifică, γ, este *forţa* cu care unitatea de volum dintr'un corp apasă pe suprafaţa pe care se reazimă:

$$\gamma = \text{forţă/volum} = G/v. \qquad (2)$$

In sistemul de unităţi de măsură mecanice MKS (v. secţiunea X şi STAS 739-49) unitatea de masă este kilogramul, iar unitatea de volum este metrul cub. Unitatea densităţii, în acest sistem, este kg/m³. Densitatea apei la 4 °C, în unităţile acestui sistem, este 1000 kg/m³.

In sistemul de unităţi de măsură mecanice CGS, unitatea de masă fiind gramul şi unitatea de volum centimetrul cub, unitatea de densitate este g/cm³. Densitatea apei la 4 °C, în unităţile acestui sistem, este (aproximativ) 1 g/cm³.

In sistemul mecanic restrâns MKfS, unitatea de forţă este kilogramul-forţă; în consecinţă, în acest sistem, unităţile greutăţii specifice sunt: kgf/m³. Apa de 4 °C are, în acest sistem, greutatea specifică de aproximativ 1000 kgf/m³.

Pentru caracterizarea substanţelor, în chimie şi în fizică, se foloseşte numai mărimea densitate sau masă specifică. De altfel, după cum se ştie, masele a doi corpi sunt proporţionale cu greutăţile lor ($m_1/m_2 = G_1/G_2$), atunci când determinarea greutăţilor se face cu balanţa, în acelaşi loc de pe suprafaţa pământului şi în acelaşi timp, aşa încât acceleraţia pământească, g, să nu poată varia. Dacă aceste condiţii sunt împlinite

şi dacă se folosesc unităţile de măsură indicate mai sus, chiar şi valorile numerice ale densităţii şi greutăţii specifice sunt aceleaşi.

Cum volumul corpilor se schimbă cu temperatura, şi densitatea este o proprietate variabilă cu temperatura. Deaceea este necesar să se indice întotdeauna temperatura la care s'a determinat densitatea. Temperatura se exprimă, în simbolul densităţii, printr'un indice, ρ^t, de exemplu : ρ^{20}, ceeace înseamnă : densitatea la 20 °C. Definiţia exactă a densităţii este redată deci mai exact prin ecuaţia (1) completată în modul următor :

$$\rho^t = \frac{m}{v^t}. \tag{3}$$

Volumul mai variază şi cu presiunea. Totuşi, la corpii solizi şi lichizi variaţia volumului cu presiunea este foarte mică, atunci când presiunea nu se schimbă decât puţin în jurul presiunii atmosferice. Deaceea, la aceşti corpi nu se obişnueşte să se indice şi presiunea, când aceasta nu depăşeşte câteva mii de atmosfere. La gaze însă este întotdeauna necesar să se indice şi presiunea (v. mai departe).

Cum masa este o proprietate a corpilor, invariabilă cu locul lor de pe pământ (sau din univers), densitatea unui corp, în condiţii de presiune şi de temperatură constante, este deasemenea o proprietate invariabilă a sa. Din cauza aceasta, sensul precis al noţiunii de densitate nu ar trebui alterat prin adausuri ca : (densitate) „adevărată", „absolută", „relativă", „aparentă" etc. Totuşi, din nenorocire este necesar să se facă unele concesii, în această privinţă, din cauza metodelor folosite la măsurarea densităţii.

2. *Densitate relativă. Greutate specifică relativă.* Masa unui corp nu se poate determina direct, ci numai prin intermediul greutăţii, proporţionale ei. Pe de altă parte, nici volumul corpilor nu se determină, în general, prin calcul geometric, din dimensiunile lor de lungime, ci tot prin cântărire, fie că se măsoară capacitatea vaselor, prin cântărirea lor cu apă (metoda picnometrică, aplicabilă cu mare exactitate în cazul lichidelor), fie că se măsoară greutatea volumului apei deslocuite prin cântărire sub apă (în cazul solidelor). Aceste necesităţi isvorîte din tehnica măsurătorilor au condus la metoda folosirii unui lichid de referinţă şi anume al apei.

Prin definiţie : un mililitru = 0,001 litri = 0,001 din volumul unui kilogram de apă pură la temperatura densităţii ei maxime de 4 °C (exact 3,98 °C). Intenţia iniţială, la stabilirea unităţilor de masă şi de volum, a fost ca 1 cm^3 să fie egal exact cu 1 ml (v. secţiunea X). Măsurători ulterioare au arătat însă că :

$$1\ cm^3 = 0{,}999973\ ml, \tag{4}$$

aşa că :

$$v\ (cm^3) = 1{,}000027\ v\ (ml). \tag{5}$$

Din cauza aceasta se defineşte o nouă mărime :

$$d_4^t = \frac{m}{v}\ g/ml. \tag{6}$$

După cum se vede, mărimea d_4^t este egală cu raportul dintre densitatea (absolută) la t °C, ρ^t, faţă de densitatea (absolută) a apei la 4 °C, ρ^4, şi, deaceea, această mărime se numeşte adesea şi „densitate relativă la apă de 4 °C".

Din valorile numerice de mai sus se vede că deosebirea dintre mărimile ρ^t şi d_4^t este neglijabilă ori de câte ori densitatea se determină numai cu patru zecimale. Deci, în asemenea condiţii, $d_4^t = \rho^t$, şi pentru majoritatea scopurilor nu este necesar să se utilizeze termenul „densitate relativă la apă de 4 °C" şi nici termenul „densitate absolută" (în loc de ρ^t), ci este suficient termenul „densitate".

Pentru calcule exacte (cu numere semnificative la zecimala a cincia), combinând ecuaţiile (3) cu (5) şi (6) :

$$\rho^t = \frac{d_4^t}{1.000027} = 0{,}999973\ d_4^t. \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

3. In practică se mai defineşte şi o altă mărime:

$$d_t^t = \frac{G}{G_a} = \frac{m/v}{m_0/v}, \tag{8}$$

în care G este greutatea corpului, iar G_a este greutatea unui egal volum de apă, de aceeaşi temperatură, t. Cum, după cele spuse mai sus, în anumite condiţii (de exemplu când se cântăreşte în acelaşi laborator, la aceeaşi balanţă, cu aceleaşi greutăţi) există proporţionalitate între greutate şi masă, se poate defini mărimea d_t^t ca raportul dintre masa, m, a corpului, la temperatura t, şi masa, m_0, a unui egal volum de apă, la aceeaşi temperatură t. Mărimea d_t^t este deci un număr pur, fără dimensiuni; din lipsă unui termen mai potrivit mărimea aceasta este numită: „greutate specifică relativă, la $t°$, faţă de apa de $t°$".

Combinând ecuaţiile (3), (6) şi (8) se ajunge la următoarele relaţii de convertire:

$$\rho^t = d_t^t \cdot \rho^t\,(H_2O), \tag{9}$$

$$d_4^t = d_t^t \cdot d_4^t(H_2O). \tag{10}$$

Factorii de convertire reprezintă, după cum se vede, densitatea, respectiv densitatea relativă, a apei la temperatura t şi ei variază deci cu temperatura. Factorii $\rho^t\,(H_2O)$, pentru temperaturi dela 0° până la 30 °C, se găsesc în tabela V-1-a_1, iar factorii $d_4^t\,(H_2O)$, dela 0° până la 35 °C, se găsesc în tabela V-1-a_3.

Exemplu de calcul 1. O mostră de metanol are, la $t = 25{,}00$ °C, greutatea specifică relativă, $d_{25}^{25} = 0{,}78664$. Potrivit ecuaţiei (10) şi a tabelei V-1-a_3:

$$d_4^{25} = (0{,}78664)\ (0{,}997071) = 0{,}78434\ \text{g/ml},$$

iar potrivit ecuaţiei (7) (v. şi tabela V-1-a_1):

$$\rho^{25} = (0{,}78434)\ (0{,}999973) = 0{,}78432\ \text{g/cm}^3.$$

Conform liniei acestui manual, nu se descriu aici metodele de lucru folosite pentru determinarea densităţii. Urmează însă câteva observaţii în legătură cu precizia diferitelor metode şi cu folosirea tabelelor în calculele legate de determinarea densităţii.

4. Determinarea densităţii lichidelor. a. Metoda picnometrică (măsurarea greutăţii unui volum cunoscut) se foloseşte, deobicei, în laborator, pentru determinarea densităţii unor cantităţi mici de lichid. Erorile sunt cu atât mai mici cu cât capacitatea picnometrului este mai mare; totuşi nu este recomandabil să se folosească picnometre mai mari de 30 cm³, din cauza scăderii sensibilităţii balanţei la greutăţi mai mari. (Pentru alegerea tipului de picnometru cel mai potrivit cu exactitatea urmărită, v. tratatele de specialitate.) Pentru o precizie atingând zecimala a cincia, este necesară o verificare a greutăţilor, unele în raport cu celelalte (dar nu cu o greutate etalon). Pentru compensarea erorilor datorite filmului de apă absorbit pe sticlă, se supune picnometrul, aceluiaşi tratament, de exemplu: după o uscare de câteva ore în exicator şi obişnuita frecare cu pielea de căprioară, se lasă 15 min în cutia balanţei, înaintea fiecărei cântăriri.

Atunci când exactitatea urmărită nu întrece 0,1 % (adică o unitate la zecimala a treia pentru o substanţă cu densitatea circa 1,000) se poate obţine o densitate aproximativă d' (care nu diferă de densitatea d_4^t exactă, cu mai mult de 0,1 %), folosind formula:

$$d' = \frac{G'}{G'_a} d_a^t, \tag{11}$$

în care G' şi G'_a sunt greutăţile necorectate ale lichidului şi ale apei folosite pentru calibrarea picnometrului, iar d_a^t este densitatea apei la temperatura t (tabela V-1-a_2).

Exemplu de calcul 2. Prin cântărire s'a determinat că un picnometru sau un balon cotat, umplut până la semn, conţine 20 194 g din lichidul cercetat, la 15°. La umplere cu apă de 15°, conţinutul balonului este de 25,320 g.

$$d' = \frac{20{,}194}{25{,}320} \cdot 0{,}999 = 0{,}796_7 \approx 0{,}797.$$

Când este necesară o exactitate mai mare, trebue să se facă o *corecţie pentru pierderea în greutate suferită de obiecte la cântărirea în aer.* Eroarea datorită neluării în seamă a forţei ascensionale a aerului, pentru un lichid cu densitatea egală cu unitatea, este de ordinul 0,1 %.

Când exactitatea urmărită este de o unitate la zecimala a patra, se adună un termen de corecţie, C, folosindu-se următoarele ecuaţii :

$$d_4^t = d' + C, \tag{12}$$

$$C = D\,(1 - d'/d_a^t), \tag{13}$$

în care D este densitatea aerului în momentul şi la locul cântăririlor.

Aceste ecuaţii se bazează pe presupunerea că densitatea aerului (şi a greutăţilor) rămâne constantă pentru toate cântăririle (inclusiv calibrarea picnometrului cu apă) şi anume că densitatea aerului $D = 0{,}00120$ g/ml (ceeace corespunde unei exactităţi de 5×10^{-5}, dacă densitatea aerului nu variază efectiv decât între limitele 0,00115 şi 0,00125 g/ml).

Termenii de corecţie, C, se pot lua direct din tabela alăturată în care $R = d'/d_a^t$. Raportul R a fost calculat pentru intervalul de densităţi cel mai des întâlnit la lichide. Inafara limitelor tabelei se va aplica direct ecuaţia (13).

R	$C\ 10^4$	R	$C \cdot 10^4$	R	$C \cdot 10^4$
0,04	11,5	0,71	3,5	1,37	—4,5
0.08	11,0	0,75	3,0	1,42	—5,0
0,13	10,5	0,79	2,5	1,46	—5,5
0 17	10,0	0,83	2,0	1,50	—6,0
0,21	9,5	0,87	1,5	1,54	—6,5
0,25	9,0	0,92	1,0	1,58	—7,0
0,29	8,5	0,96	0,5	1,63	—7,5
0,33	8,0	1,00	0,0	1,67	—8,0
0,37	7,5	1,04	—0,5	1,71	—8,5
0 42	7,0	1,08	—1,0	1,75	—9,0
0,46	6,5	1,12	—1,5	1,79	—9,5
0,50	6,0	1,17	—2,0	1,83	—10,0
0,54	5,5	1,21	—2,5	1,87	—10,5
0,59	5,0	1,25	—3,0	1,92	—11,0
0,63	4,5	1,29	—3,5	1,96	—11,5
0,67	4,0	1,33	—4,0	2,00	—12,0

Exemplu de calcul 3. Să se determine, cu o exactitate atingând zecimala a patra, densitatea aceluiaşi lichid ca în exemplul de calcul 2. Conţinutul picnometrului umplut cu lichid de 15° : 20,1938 g; conţinutul picnometrului umplut cu apă de 15° : 25,3219.

$$d' = \frac{20{,}1938}{25{,}3219}\ 0{,}999126 = 0{,}7967_{81}$$

$$R = \frac{0{,}7967_8}{0{,}999126} = 0{,}79_7.$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind tabela şi aplicând formula (12):

$$d_4^{15} = 0{,}7967_8 + 0{,}00024 = 0{,}7970 \text{ g/ml.}$$

Când este necesar ca densitatea unui lichid să fie determinată cu o exactitate de cel puţin o unitate la zecimala a cincia, densitatea aerului nu mai poate fi considerată constantă şi corecţiile de „reducere la vid" trebue determinate separat pentru fiecare cântărire. Formula fundamentală pentru a calcula greutatea adevărată G, din greutăţile, G', folosite pentru a echilibra pe balanţă un obiect cu volumul v, este:

$$G = G' + vD - v_g D, \tag{14}$$

în care D este densitatea aerului în locul şi timpul cântăririi, iar $v_g = G'/d_g$ este volumul ocupat de greutăţile G', confecţionate dintr'un material având densitatea d_g. Volumul ocupat de sticla picnometrului poate fi neglijat în calcul dacă se aşează pe talerul greutăţilor o tară (un picnometru gol de aceeaşi formă şi mărime), a cărei greutate coincide cu a picnometrului în limita de aproximativ 2%.

Pentru a determina densitatea D a aerului, se măsoară în camera de balanţe, temperatura, t °C, presiunea barometrică, p mm Hg şi umezeala relativă, u, în procente. In acest caz:

$$D = \frac{0{,}001293\ (p - k)}{(1+0{,}00367\ t)\ 760}, \tag{15}$$

în care k este un factor de corecţie depinzând de cantitatea de umezeală din aer:

$$k = 0{,}0038\ up'. \tag{16}$$

Presiunea de vapori a apei, p', în mm Hg, la temperatura t °C, se găseşte în tabela VI-5-e.

Odată cunoscută greutatea redusă la vid respectiv masa apei conţinută în picnometrul de temperatură t, se află volumul v al picnometrului, cu ajutorul ecuaţiei (6) şi al tabelei V-1-a_3. Folosind acest volum şi greutatea redusă la vid a lichidului conţinut în picnometru, se află densitatea d_4^t a lichidului, cu ajutorul ecuaţiei (6).

Exemplu de calcul 4. Să se determine cu picnometrul densitatea alcoolului etilic, la 25 °C, cu o precizie corespunzând unei unităţi la zecimala a cincea. *Temperatura termostatului*: 25° ± 0,005 °C; $G_{\text{tară}}$ este presupusă constantă. Se folosesc greutăţi de alamă cu densitatea $d_g = 8{,}5$.

(Se notează cu G', greutăţile aparente în aer şi cu G, greutăţile corectate pentru vid.)

Calibrare:

(1) Greutatea aparentă a picnometrului gol $(G_1' + G_{\text{tară}})$:

$$G_1' = 1{,}1013_4 \text{ g.}$$

(2) Greutatea aparentă a picnometrului umplut cu v ml apă pură, la 25 °C $(G_2' + G_{\text{tară}})$:

$$G_2' = 26{,}4251_4 \text{ g.}$$

Camera de balanţe: $t = 30$ °C; $p = 740$ mm Hg; $u = 75$%.

Determinare:

(3) Greutatea aparentă a picnometrului gol $(G_3' + G_{\text{tară}})$:

$$G_3' = 1{,}1012_8 \text{ g.}$$

(4) Greutatea aparentă a picnometrului umplut cu v ml alcool etilic la 25 °C $(G_4' + G_{\text{tară}})$:

$$G_4' = 21{,}0316_9 \text{ g.}$$

Camera de balanţe: $t = 20$ °C; $p = 760$ mm Hg; $u = 10$%. (Picnometrul nu conţine vapori în spaţiul liber închis.)

Scanned with OKEN Scanner

Reducerea greutăţilor la vid. Deoarece micile corecţii pentru forţa ascensională a aerului, la greutăţile G_1' şi G_3', se compensează în mare măsură la calculul densităţii, d, se pot considera (pentru precizia cerută de o unitate la zecimala a cincea): $G_1' = G_1$ şi $G_3' = G_3$, în cazul că: $G_1 \leqslant 1{,}2 \geqslant d \geqslant 0{,}5$ şi dacă $v \geqslant 15$.

Aşa dar, valoarea $G_{pic.}$ este ($1{,}1013_4 + G_{tară}$) pentru calibrare şi ($1{,}1012_8 + G_{tară}$) pentru determinare. Pentru picnometrele pline, G poate fi aflat cu ajutorul ecuaţiei (14). Pentru calculul corecţiei forţei ascensionale a aerului este suficient de exact să se folosească greutăţile necorectate G', în calculul volumului de lichid, v, în picnometrul plin. Deci (folosind $d_4^{25}_{(apă)}$ din tabela V-1-a_3):

$$v \approx (G_3' - G_1')/d_4^{25}_{(apă)} \approx 25{,}325/0{,}997 = 25{,}40 \text{ ml.}$$

Densitatea aerului în timpul cântăririlor (1) şi (2) a fost, conform ecuaţiei (15):

$$D = \frac{0{,}001293}{1 + (0{,}00367)(30)} \cdot \frac{(740 - k)}{760},$$

în care: $k = (0{,}0038)(75)(31{,}8) = 9{,}1$ (deoarece presiunea de vapori a apei, la 30 °C este, conform tabelei VI-5-e_2, $p' = 31{,}8$ mm). Urmează deci că: $D = 0{,}00112$ g/ml. Inlocuind în ecuaţia (14):

$$G_2 = 26{,}4251_4 + 0{,}00112 \left(25{,}40 - \frac{26{,}43}{8{,}5}\right) = 26{,}4501_1.$$

Deci greutatea adevărată a picnometrului umplut cu apă este ($26{,}4501_1 + G_{tară}$).

Se repetă acelaşi calcul pentru G_4. Considerând presiunea de vapori a apei, la 20°, $p' = 17{,}5$ mm şi $u = 10\,\%$ se calculează: $k = 0{,}7$ şi $D = 0{,}00120$ g/ml. De unde:

$$G_4 = 21{,}0316_9 + 0{,}00120 \left(25{,}40 - \frac{21{,}06}{8{,}5}\right) = 21{,}0592_0.$$

Deci greutatea adevărată a picnometrului umplut cu alcool este ($21{,}0592_0 + G_{tară}$).

Volumul picnometrului, v. Greutatea adevărată a apei, $G_{(H_2O)}$, corespunzând volumului, v, este:

$$G_{(H_2O)} = G_2 - G_1 = 26{,}4501_1 - 1{,}1013_4 = 25{,}3487_7 \text{ g.}$$

Potrivit ecuaţiei (6) şi folosind tabela V-1-A_3:

$$v = \frac{G_{(H_2O)}}{d_4^{25}_{(H_2O)}} = \frac{25{,}3487_7}{0{,}99707_1} = 25{,}4231_3 \text{ ml.}$$

Densitatea mostrei de alcool. Greutatea adevărată a alcoolului, $G_{(C_2H_5OH)}$, corespunzând volumului v, este

$$G_{(C_2H_5OH)} = G_4 - G_3 = 19{,}9579_2 \text{ g.}$$

De unde, aplicând ecuaţia (6):

$$d_4^{25}_{(C_2H_5OH)} = \frac{G_{(C_2H_5OH)}}{v} = \frac{19{,}9579_2}{25{,}4231_3} = 0{,}78503_0 \text{ g/ml.}$$

b. Corecţie pentru vapori. O eroare mult mai mare decât aceea datorită forţei ascensionale a aerului se poate face atunci când se determină densitatea unui lichid volatil, într'un picnometru prevăzut cu capac. In acest caz, densitatea gazului (aer + vapori)

Scanned with OKEN Scanner

inclus în spaţiul liber al picnometrului, fiind diferită de densitatea aerului exterior, se poate produce o mare eroare la determinarea greutăţii lichidului conţinut în picnometru. Corecţia, ΔG, care trebue adunată cu această greutate, este cu atât mai mare cu cât: *a*. presiunea parţială a vaporilor gazului inclus în picnometru este mai mare, deci cu cât presiunea de vapori a lichidului este mai mare; *b* cu cât diferenţa dintre greutatea moleculară a substanţei, M, şi a aerului este mai mare; *c*. cu cât volumul gazului, v, inclus în picnometru, este mai mare.

$$\Delta G = v\ (d_{(aer)} - d_{(aer + vap.)}). \tag{17}$$

Volumul, v, se determină experimental; $d_{(aer)}$ se calculează cu ajutorul ecuaţiei (15), iar $d_{(aer + vap.)}$ se evaluează din presiunea barometrică, p, la temperatura camerei de balanţe, t °C (T °K) şi din presiunea de vapori, p_v, a lichidului (făcându-se ipoteza că gazul inclus în picnometru este saturat cu vapori la presiunea atmosferică şi urmează aproximativ legea gazelor ideale):

$$d_{(aer + vap.)} = \frac{p_v M}{RT} + \frac{(p - p_v)}{p}\ d_{(aer)}, \tag{18}$$

în care R, constanta gazelor, = 82,06 cm³ atm.

Exemplu de calcul 5. Se determină densitatea *n*-pentanului, la 20 °C, într'un picnometru de 25 ml, în care v = 2,5 ml. Calculând după tabela VI-5-i, se găseşte: p_v = = 425 mm = 0,56 atm la T = 293 °K. Admitem că $d_{(aer)}$ = 0,0012 g/ml şi că gazul inclus în picnometru este aer saturat cu vapori de pentan, la presiunea atmosferică (p = 760 mm Hg = 1 atm). Aşa dar:

$$d_{(aer + vap.)} = \frac{(0{,}56)\ (72)}{(82)\ (293)} + \frac{(1 - 0{,}56)\ (0{,}0012)}{1} = 0{,}0022.$$

iar:

$$\Delta G = 2{,}5\ (0{,}0012 - 0{,}0022) = -0{,}0025.$$

Dacă deci greutatea lichidului, G, din picnometru (greutatea picnometrului plin minus greutatea picnometrului gol) este 15,2075 g, greutatea corectată a lichidului va fi 15,2050 g. Eroarea la calculul densităţii, d, ce s'ar face prin neglijarea acestei corecţii ar fi de $1{,}7 \cdot 10^{-4}$.

c. Determinarea densităţii lichidelor prin cântărire hidrostatică. Pentru măsurători rapide de densităţi, cu o precizie ajungând până la 0,0005, dar de obicei netrecând de 0,001, se utilizează curent balanţe cu plutitor, amenajate pentru citire directă (balanţe Mohr-Westphal).

Pentru măsurători de precizie mai mare se pot adapta balanţe gravimetrice obişnuite, cărora li se înlocueşte unul din talere printr'o sârmă subţire de platină, de care se leagă plutitorul de sticlă sau de metal. Sârma trece printr'o gaură practicată în tăblia balanţei, ceeace permite aşezarea vasului cu lichid într'un termostat, sub balanţă. Plutitorul se cufundă în lichid la ambele cântăriri, până la acelaşi semn făcut pe sârma de platină, astfel încât aceasta să contribue în ambele cazuri cu aceeaşi cantitate (mică) la volumul cufundat, v_c.

Plutitorul împreună cu firul de platină se cântăresc întâi în aer (greutăţi folosite G'_a grame) apoi în lichid (G'_l grame). Pierderea aparentă în greutate a obiectului cufundat este egală cu masa lichidului deslocuit. Densitatea va fi deci:

$$d = \frac{G_a - G_l}{v_c}, \tag{19}$$

în care G_a şi G_l sunt greutăţile plutitorului şi sârmei, corectate pentru efectul ascensional al aerului, adică:

$$G_a = G'_a + D\ (v_c - v_g), \tag{20}$$

iar

$$G_l = G'_l - Dv_g. \tag{21}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aflarea valorilor D şi v_g a fost descrisă în notele la tabela IV-3-b. Volumul v_c se determină prin calibrarea aparatului cu apă de aceeaşi temperatură t (sau mai bine cu un alt lichid, cu densitate cunoscută, şi având o tensiune superficială apropiată de a lichidului cercetat). Introducându-se densitatea, d_f^t, a acestui lichid de referinţă împreună cu ecuaţiile (20) şi (21), în ecuaţia (19), se află v_c.

d. Determinarea densităţii lichidelor prin metoda plutitorilor liberi (areometre, densimetre). Deşi mai puţin exactă, metoda aceasta este cea mai utilizată în laborator şi tehnică, pentru determinări aproximative.

Conform principiului lui Arhimede: masa areometrului = masa lichidului deslocuit + masa aerului deslocuit (de partea necufundată a tijei areometrului). In formula areometrică practică, se introduce în locul masei, m, greutatea aparentă: $G\ (=m-v\cdot d_a)$, în care v este volumul areometrului şi d_a densitatea aerului.

Dacă se notează cu v_0, volumul areometrului până la marca inferioară a scării, cu q secţiunea tijei (perfect cilindrice) a areometrului, atunci, pentru un areometru cuprinzând un domeniu de densităţi dela d_j (corespunzând mărcii inferioare a scării) până la d_s (corespunzând mărcii superioare a scării) d fiind o densitate cuprinsă între d_j şi d_s, vor fi valabile formulele:

$$G = v_0\ (d_j - d_a); \tag{22}$$

$$G = (v_0 + lq)\ (d - d_a); \tag{23}$$

$$G = (v_0 + Lq)\ (d_s - d_a). \tag{24}$$

De unde rezultă, dacă se notează cu D diametrul tijei şi $d_f' = d_j - d_a$ (iar L şi l au aceeaşi semnificaţie ca în legenda figurii dela pag. 1152):

$$V_0 d_j' = (v_0 + Lq)\, d_s' = \left(v_0 + L\,\frac{D^2\pi}{4}\right) d_s'. \tag{25}$$

Din această ecuaţie pot fi calculate cele trei variabile, v_0, L şi D, ale unui areometru destinat să măsoare densităţi între d_j şi d_s:

$$v_0 = \frac{D^2\cdot\pi\cdot L\cdot d_s'}{4\,(d_j' - d_s')}; \tag{26}$$

$$L = \frac{4\,v_0(d_j' - d_s')}{D^2\cdot\pi\cdot d_s'}; \tag{27}$$

$$D = \sqrt{\frac{4\,v_0\,(d_j' - d_s')}{\pi\cdot L\cdot d_s'}}. \tag{28}$$

Valorile a două din aceste variabile se pot fixa arbitrar; a treia rezultă atunci implicit. Odată fixate dimensiunile areometrului, pentru fixarea diviziunilor scării se introduce ecuaţia (22) în (23) şi (24), obţinându-se:

$$v_0\ (d_j - d) = lq\,(d - d_a), \tag{29}$$

$$v_0\ (d_j - d_s = Lq\ (d_s - d_a), \tag{30}$$

de unde, prin împărţire, rezultă:

$$\frac{d_j - d}{d_j - d_s} = \frac{l}{L}\,\frac{d - d_a}{d_s - d_a}.$$

Distanţa dela semnul inferior al scării, până la semnul corespunzând unei densităţi, d, va fi:

$$l = L\,\frac{d_s - d_a}{d_j - d_s}\cdot\frac{d_j - d}{d - d_a}. \tag{31}$$

Cum $L\cdot\dfrac{d_s - d_a}{d_j - d_s}$ este o constantă, diviziunile tijei se pot calcula după formula:

$$l = K\,\frac{d_j - d}{d - d_a}. \tag{32}$$

Scanned with OKEN Scanner

Este uşor de văzut că diviziunile unui asemenea densimetru gradat în densităţi, nu sunt egale între ele. Cu cât creşte densitatea, diviziunile (indicând diferenţe egale de densitate) sunt mai apropiate unele de altele. Areometrele vechi, de exemplu areometrul Baumé, au diviziuni egale. Rezultă de aici pentru densimetre o mică dificultate constructivă compensată însă amplu de avantajele de utilizare.

Pentru etalonarea densimetrelor se desemnează scara cu ajutorul formulelor de mai sus, cunoscându-se dimensiunile şi greutatea. Se fixează scara. Se suspendă apoi densimetrul într'un lichid cu densitate cunoscută şi se corectează greutatea, adăugându-se, prin vârful superior al tijei rămas deschis, alice sau vată până ce diviziunile scării coincid cu densitatea lichidului. La sfârşit se închide la flacără deschiderea tijei, fără pierdere de sticlă. Distanţa între două linii indicatoare consecutive ale scării densimetrului trebue să fie de cel puţin 1 mm.

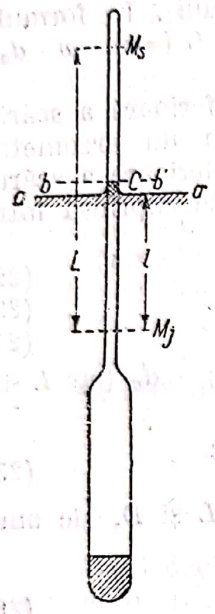


Fig. 1. Schema unui areometru: L, lungimea totală a scării gradate între M_J, semnul inferior al scării şi M_S, semnul superior al scării; l, lungimea scării dela semnul inferior la nivelul lichidului; C, conul de lichid capilar; aa', citire la marginea inferioară: bb', citire la marginea superioară a conului capilar.

Densimetrele nu măsoară exact densităţile indicate pe scara lor, decât numai la temperatura pentru care au fost etalonate; deaceea temperatura trebue exact măsurată (cel mai bine cu un termometru inclus în densimetru) şi indicată în referatul lucrării. Se construesc densimetre etalonate faţă de apă de 4 °C şi indicând prin urmare d_4^t, de exemplu d_4^{15}, sau d_4^{20}, şi densimetre indicând d_t^t, de exemplu d_{15}^{15}. In acest din urmă caz, se poate calcula d_4^t cu ajutorul formulei (10).

Dacă se utilizează un densimetru etalonat în d_4^t, la o temperatură t', diferită de temperatura t, care a stat la baza etalonării, atunci densitatea corectă se poate calcula pornindu-se dela densitatea aparentă d', indicată de densimetru, cu ajutorul formulei:

$$d_4^t = d' - \beta\,(t' - t)d', \qquad (33)$$

în care β este coeficientul de dilataţie cubică al sticlei (de exemplu $3 \times 78 \cdot 10^{-7}$ pentru sticla Jena 16III mult utilizată; v. şi tabela V-3-a, pag. 1142).

Pentru evitarea calculelor se dau, în tabela V-3-a, factori de corecţie pentru convertirea densităţilor determinate cu densimetre etalonate pe baze diferite. In tabela V-3-b sunt redaţi termeni de corecţie pentru variaţii cu temperatura a densităţii produselor petrolifere.

Din cele de mai sus se vede că este indispensabil ca pe densimetru să fie marcată, de către constructor, baza de etalonare a instrumentului (d_4^{20}, d_{15}^{15} etc.) Densimetrele nepurtând o asemenea indicaţie sau având indicată o singură temperatură, de exemplu 15 °C, sunt instrumente de precizie mică, sau neîngrijit construite.

O cauză relativ importantă de erori, în determinarea densităţilor cu densimetrul, o constitue conul de lichid ce aderă capilar la tijă, la suprafaţa lichidului (v. figura). Conul de lichid îngreuiază areometrul, care se cufundă mai adânc în lichid. Cantitatea de lichid ce se fixează capilar de tija densimetrului, depinde de tensiunea superficială a lichidului şi variază deci dela un lichid la altul. Deobicei eroarea produsă de conul de lichid capilar este inclusă în indicaţiile scării; ea devine însă sensibilă atunci când densimetrul se utilizează într'un alt lichid decât acela pentru care a fost etalonat. Din cauza aceasta nu se pot construi densimetre universale, de precizie mare, indicând cu aceeaşi precizie densităţile unor lichide cu tensiuni superficiale foarte deosebite. Eroarea

provocată de aderenţa capilară a lichidului poate fi calculată, dacă sunt cunoscute tensiunile superficiale, atât aceea a lichidului cercetat, cât şi a lichidului cc a servit la etalonare. In practică se evită însă această eroare, construindu-se densimetre speciale pentru anumite lichide (produse petrolifere, acid sulfuric etc., v. mai departe).

Citirea densimetrelor se face, deobicei, sub conul de lichid capilar (linia *aa'* în figură) şi numai în cazul lichidelor opace, deasupra conului capilar (Acest mod de lucru din urmă se indică în general, de către constructor, pe instrument.)

Precizia care poate fi atinsă cu unele densimetre cu tijă lungă este de maximum 0,0005, dar ea nu trece deobicei de 0,001 şi pentru multe instrumente este chiar mai mică. Precizia (reproductibilitatea rezultatelor) este cu atât mai rea, cu cât viscozitatea lichidului este mai mare. Se recomandă verificarea preciziei densimetrelor cu ajutorul unui picnometru sau al unei balanţe hidrostatice.

Se construesc densimetre (areometre gradate în densităţi) pentru următoarele lichide :

	Intervale de densităţi
Acid sulfuric	1,00...1,85
Acid azotic	1,00...1,52
Acid clorhidric	1,00...1,20
Hidroxid de sodiu	1,00...1,53
Amoniac	0,88...1,00
Produse petrolifere *)	0,61...1,00
Glicerină	1,00...1,26
Lapte *)	1,01...1,04
Bere *)	1,00...1,10
Rachiu	0,78...1,00

Intervale largi de densităţi nu pot fi acoperite de un singur densimetru care ar deveni prea lung. In acest caz se foloseşte o garnitură de mai multe instrumente, etalonate în continuare. Astfel, pentru întreaga gamă a produselor petrolifere, se utilizează deobicei cinci densimetre (v. pag. 1143 şi STAS 35-49).

Pentru anumite soluţii, ale căror concentraţii se evaluează curent din densităţi, se folosesc densimetre gradate direct în procente, de exemplu *alcoolmetre* (gradate în % volume sau % greutate; v. tabelele V-2-$f_{2,3,4}$), *zaharimetre* (% greutate zaharoză pură) şi *densimetre pentru acid sulfuric* (% greutate dela 0...92°%; peste această concentraţie, densitatea acidului sulfuric nu mai creşte uniform cu concentraţia, arătând un maximum la circa 98 %).

Despre areometrele Baumé şi alte asemenea instrumente gradate empiric, v. tabelele V-3-c (pag. 1143).

Se mai aminteşte aici că pe principiul plutitorilor complet submerşi (ce nu se ridică nici nu cad atunci când densitatea lor este exact egală cu a lichidului înconjurător), se bazează metodele cele mai exacte pentru determinarea unor diferenţe mici de densitate între două lichide. Descrierea acestor metode, folosite la determinarea conţinutului dintr'un anumit isotop, depăşeşte cadrul prezentului manual.

5. Determinarea densităţii solidelor. a. Metoda picnometrică. Se pot utiliza picnometre de acelaşi tip ca cele folosite pentru lichide, dar cu orificii suficient de largi pentru introducerea corpului solid. Se determină greutatea picnometrului umplut cu un lichid cu densitate cunoscută, cu solidul şi aer şi cu solidul şi lichidul. Luându-se precauţiile necesare se poate determina densitatea solidului ($d_t^t = d_s$) cu o precizie de ± 0,0005.

*) Eventual cu citire deasupra conului capilar.

(Metoda conduce, deobicei, la valori prea mici. Principala sursă de erori constă în dificultatea de a elimina complet aerul sau umezeala adsorbite de solid. Dificultatea aceasta crește când solidul este pulverulent și are deci o suprafață enormă, punând în joc forțe superficiale mari. Pentru micșorarea acestui efect, cel mai bun mijloc este de a fierbe lichidul, 10...15 minute în vid, în picnometru, în prezența solidului. Adesea se poate ajunge la același rezultat prin adăugarea unui agent de udare.)

Formula picnometrică pentru solide este:

$$d_s = \frac{G_s}{v}, \tag{34}$$

în care v este volumul corespunzând celor G_s grame de solid. Volumul v poate fi considerat ca egal cu cantitatea de lichid (G_l grame de lichid cu densitatea d_l) care ar fi deslocuite atunci când G_s grame de solid ar fi introduse într'un vas complet plin cu lichid:

$$v = \frac{G_l}{d_l}. \tag{35}$$

Pentru a determina mărimile G_s și G_l se fac următoarele cântăriri:

1. Picnometrul umplut numai cu lichid . . . . . $G_1 = G_{pic} + G_{l_1}$
2. Picnometrul gol . . . . . $G_2 = G_{pic}$
3. Picnometrul + solid . . . . . $G_3 = G_{pic} + G_s$
4. Picnometrul + solid + lichid . . . . . $G_4 = G_{pic} + G_s + G_{l_2}$.

Combinând ecuațiile (34) cu (35) și introducând valorile de mai sus, se obține:

$$d_s = \frac{(G_3 - G_2)\, d_l}{(G_1 - G_2) - (G_4 - G_3)}. \tag{36}$$

Cea mai simplă cale pentru a calcula densitatea d_s este de a folosi direct, în ecuația (36) greutățile G' observate, necorectate pentru efectul ascensional al aerului. Se obține astfel o densitate aproximativă d'_s, valabilă exact până la zecimala a treia. Dacă se urmărește o exactitate până la zecimala a patra, se corectează valoarea d'_s cu ajutorul următoarei formule (aproximativ exacte):

$$d_s = d'_s + D\,(1 - d'_s/d_l). \tag{37}$$

(Formula aceasta se bazează pe presupunerea că densitatea, D, a aerului rămâne constantă în timpul celor patru cântăriri, o presupunere plauzibilă în raport cu celelalte erori experimentale ale metodei). Admițând că densitatea constantă a aerului este $D = 0{,}0012$ g/ml, se calculează valoarea raportului $R = d'_s/d_l$ și se extrage din tabela dela pag. 1147, valoarea întregului termen de corecție $C = D\,(1 - R)$ (v. ecuațiile 12 și 13).

Exemplu de calcul 6. O mostră de bifenil granulat a fost cântărită, conform procedeului de mai sus, într'un picnometru, la 25 °C, folosind apă drept lichid de deslocuire. Cele patru cântăriri au dat rezultatele:

$$G'_1 = 11{,}7865 \text{ g}; \quad G'_2 = 1{,}2059 \text{ g};$$
$$G'_3 = 3{,}5521 \text{ g}; \quad G'_4 = 12{,}1416 \text{ g}.$$

Aplicând ecuația (37) și folosind densitatea apei din tabela V-1-a_3.

$$d'_s = \frac{(3{,}5521 - 1{,}2059)\,(0{,}99707)}{(11{,}7865 - 1{,}2059) - (12{,}1416 - 3{,}5521)} = 1{,}1748;$$

$$R = 1{,}1748/0{,}99707 = 1{,}17_8.$$

Folosind valoarea pentru C din tabela dela pag. 1147 se ajunge la:

$$d_s^{25} = 1{,}1748 - 0{,}0002 = 1{,}1746 \text{ g/ml}.$$

b. Metoda plutirii libere. Când un solid nu se cufundă dar nici nu se înalță într'un lichid, densitatea sa este egală cu a lichidului. Este deci suficient să se determine

densitatea acestuia. Metoda este limitată de găsirea unui lichid cu densitate suficient de mare şi în care solidul să nu fie solubil. In următoarea tabelă se indică densităţile câtorva lichide folosite pentru determinarea densităţii solidelor. Se vor alege firește lichide în care solidul respectiv nu este solubil, deci în general, lichide organice pentru solide anorganice şi invers. Cele două lichide menţionate la urmă în tabelă au densităţi destul de mari pentru a servi în cazul tuturor substanţelor solide organice.

Prin adăugare de apă, soluţia este adusă la densitatea voită. Precizia mai este limitată de evaporarea lichidului în timpul umplerii picnometrului; se poate totuşi ajunge, cu cristale de greutate mică, la o precizie de ± 0,005 %.

Lichide pentru metoda plutirii libere

Benzină, până la densitatea	0,62
Benzen	0,88
Cloroform	1.49
Acid sulfuric	1.84
Bromoform	2,9
Tetrabrom-etan sim.	3.0
Diiod-metan	3,3
Mercuri-iodură de potasiu, soluţie apoasă	3,2
Mercuri-iodură de bariu, soluţie apoasă	3,6

c. *Metoda cântăririi hidrostatice*, constând în determinarea pierderii aparente de greutate a unui solid cântărit întâi în aer, apoi cufundat într'un lichid, este cea mai generală şi mai exactă metodă (atingând 0,001 %) pentru determinarea densităţii solidelor. Se foloseşte o balanţă analitică modificată prin îndepărtarea unuia din talere şi înlocuirea lui cu o sârmă de platină subţire de care se atârnă solidul. Când acesta este pulverulent, el poate fi conţinut într'o capsulă *). Ca şi în metoda picnometrică, se pot folosi lichide cu densitate oricât de mică în raport cu a solidului. Pentru evitarea erorilor datorite disolvării, se pot folosi soluţii saturate ale solidului, a căror densitate la temperatura de lucru se determină în prealabil printr'una din metodele indicate mai sus. Formula pentru calculul densităţii solidului d_s este :

$$d_s = \frac{G_0}{G_0 - G_l} \cdot d_l, \tag{38}$$

în care d_l este densitatea lichidului, iar G_0 şi G_l sunt greutăţile adevărate (reduse) ale solidului în vid şi cufundat în lichid. Greutăţile aparente, G_0' şi G_l', măsurate în realitate (cu greutăţi de alamă, în aer), se pot reduce la vid cu ajutorul ecuaţiei (14). Deobicei se poate proceda şi astfel : se introduc în ecuaţia (38) greutăţile necorectate G_0' şi G_l' aflându-se astfel o densitate aproximativă, d_s'; se adună acesteia un termen de corecţie C, rezultat din relaţia :

$$C = D\ (1 - d_s'/d_l). \tag{39}$$

Metoda aceasta se poate aplica în cazul când densitatea aerului şi a greutăţilor nu variază în timpul celor două cântăriri. Pentru o precizie de o unitate la zecimala a treia, se consideră $D = 0{,}0012$ şi se obţine C din tabela dela pag. 1147, pentru diferitele valori ale raportului $d_s'/d_l = R$ (v. şi ecuaţiile 12 şi 13).

6. Efectul temperaturii asupra densităţii. Coeficientul de temperatură al dilataţiei cubice, β_t, se defineşte prin :

$$\beta_t = \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \frac{1}{v}, \tag{40}$$

*) In acest caz, spre a evita calculul reducerii la vid a acesteia, se foloseşte drept tară o a doua capsulă de formă şi greutate cât mai apropiate de ale primei şi se determină exact diferenţa de greutate dintre ele, ca în exemplul de calcul 4.

Scanned with OKEN Scanner

în care v este volumul. Se poate obţine o relaţie aproximativă între variaţia densităţii pe gradul de temperatură Δd şi β_t, dacă se admite că β_t nu variază cu temperatura. In cazul acesta este valabil, pentru un grad :

$$\beta_t = \frac{\Delta v}{v}, \tag{41}$$

în care Δv este creşterea de volum când temperatura creşte cu 1°.

Combinând cu ecuaţia (40) rezultă, pentru un grad :

$$\frac{\Delta d}{d} = -\beta_t, \tag{42}$$

în care Δd este variaţia densităţii pentru o variaţie a temperaturii de 1°. Variaţia procentuală a densităţii, d, pentru 1°, este $= 100\ \beta$.

Coeficienţii de dilataţie cubică, β, pentru câteva substanţe şi materiale tehnice solide şi lichide sunt daţi în tabela VI-3.

Densitatea apei, la temperatura obişnuită, descreşte cu circa 0,02 % (v. tabela V-1-a) pentru o creştere de temperatură de 1° ($\beta_t = 2 \cdot 10^{-4} \cdot \text{grad}^{-1}$). Pentru majoritatea substanţelor organice, coeficientul β_t este de două până la trei ori mai mare decât pentru apă. In general lichidele nepolare, cu greutate moleculară mică, au cei mai mari coeficienţi de dilataţie. La toate lichidele, coeficienţii de dilataţie termică cresc mult în apropierea punctului de fierbere (la eterul etilic, $\beta_t = 16 \cdot 10^{-4} \cdot \text{grad}^{-1}$, între 15...30 °C). Densitatea solidelor creşte mai puţin decât a lichidelor (la acidul benzoic, $\beta_t = 0{,}9 \cdot 10^{-4}$, la parafină $= 6 \cdot 10^{-4} \cdot \text{grad}^{-1}$).

Din cele de mai sus rezultă că, în orice determinare de densitate în care eroarea nu trebue să depăşească ± 0,001, variaţia temperaturii, în cursul determinării, nu trebue să treacă de ± 0,5° ; pentru precizii mai mari, se cere un control şi mai riguros al temperaturii.

Un interes practic deosebit îl prezintă variaţia densităţii produselor petrolifere. In industria petroliferă se obişnueşte să se indice d_4^{15}. Tabela V-3-b redă, după STAS 35-49, pentru produse petrolifere de diferite densităţi, corecţiile Δd cu ajutorul cărora se poate calcula d_4^{15} din densitatea determinată cu areometrul (special de petrol prevăzut cu termometru interior) la o temperatură oarecare t.

In multe din tabelele densităţilor soluţiilor (V-2) se indică densităţile la o anumită temperatură t (de exemplu 15° sau 20 °C) şi se dau şi corecţiile Δd, cu ajutorul cărora se pot calcula d_4^t la altă temperatură t' :

$$d_4^{t'} = d_4^t + \Delta d\,(t' - t). \tag{43}$$

7. Efectul presiunii asupra densităţii poate fi evaluat din *coeficientul de compresibilitate isotermă* :

$$\beta_p = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{1}{v}. \tag{44}$$

Intocmai ca şi mai sus, în cazul temperaturii, se deduce că :

$$-\frac{\Delta d}{d} = \beta_p \cdot \Delta p,$$

în ipoteza că β_p nu variază cu presiunea. Aşa dar variaţia procentuală a densităţii, la variaţia presiunii cu o atmosferă, este 100 β_p.

Densitatea apei pure, la temperatura camerei, creşte cu 0,005 %, la creşterea presiunii cu 1 atm, ceeace reprezintă o creştere a densităţii cu circa 5 unităţi la zecimala a şasea :

Scanned with OKEN Scanner

$\beta_p = 45{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{atm}^{-1}$, la 20° şi 1 atm.

Coeficientul de compresibilitate al lichidelor organice variază, la temperatura camerei între $20...200 \cdot 10^{-6} \cdot \text{atm}^{-1}$, deobicei între $60...100 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1} (v. tabela VI-3-e). Aşadar, la alcool metilic ($\beta_p = 130 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}) o variaţie a presiunii de 20 mm Hg (= 20/760 atm) produce o variaţie de numai 3 unităţi la zecimala a şasea. La presiuni mari, variaţiile densităţii pot fi însă considerabile.

8. Variaţia densităţii cu concentraţia. Relaţia dintre densitate şi concentraţie (exprimată în diverse moduri indicate în notele generale ale tabelelor V-4...V-7) nu este liniară decât atunci când la amestecare sau la disolvare nu se produce nicio variaţie de volum. Aceasta se întâmplă numai rar, de exemplu în cazul unor lichide nepolare cum sunt hidrocarburile saturate. In majoritatea sistemelor binare lichide, relaţia densităţii în funcţie de concentraţie este reprezentată printr'o linie curbă, prezentând adesea maxime sau minime. (Chiar în cazul aditivităţii exacte a volumelor, ecuaţia 45 de mai jos nu tinde spre liniaritate decât la concentraţii joase.) Deaceea, atunci când urmează să se determine concentraţia unei soluţii lichide, din densitatea ei, nu se aplică ecuaţii deduse teoretic, ci se determină experimental curba concentraţiilor în funcţie de densitate.

Asemenea determinări pentru numeroase soluţii sunt redate în tabelele V-2.

9. Efectul impurităţilor asupra densităţii. Este evident că nu are niciun rost să se determine densitatea unei substanţe cu o precizie mai mare decât este justificată prin gradul ei de puritate. Pentru o apreciere a influenţei unei impurităţi asupra densităţii se poate utiliza următoarea relaţie aproximativă:

$$d = \frac{d_0 d_1}{0{,}01\ p_1 (d_0 - d_1) + d_1}, \tag{45}$$

în care p_1 este procentul de impuritate (g la 100 g de soluţie), iar d_0, d_1 şi d sunt densităţile substanţei pure, a impurităţii şi a amestecului lor. Ecuaţia (45) se bazează pe ipoteza că volumele componentelor sunt exact aditive, ceeace nu se întâmplă în realitate decât pentru molecule nepolare foarte asemănătoare.

Ca exemplu se menţionează o mostră de benzen de 15° ($d_0 = 0{,}885$) în care se bănueşte un conţinut de 0,1 % tiofen ($d_1 = 1{,}070$). Diferenţa dintre densitatea benzenului pur şi densitatea unui asemenea amestec impur ar fi de aproximativ:

$$d - d_0 = [(0{,}885)\ (1{,}070)/(-0{,}01)\ (0{,}1) + 1{,}070)] - 0{,}885 = 0{,}0002.$$

Este evident că nu ar folosi la nimic să se determine d cu o precizie mai mare de circa 0,0002.

Densitatea lichidelor organice scade puţin prin disolvarea aerului; de exemplu, toluenul, la 25° şi 1 atm, saturat cu aer, are o densitate cu circa 0,0001 mai mică decât toluenul liber de aer, în aceleaşi condiţii. Efectul aerului disolvat asupra densităţii apei, la 20°, este de 4 unităţi la zecimala a şaptea.

10. Utilizarea densităţii în determinarea isotopilor. Răspândirea tehnicii elementelor trasoare, în special a deuteriului, face să apară utilă introducerea în această tabelă a unor consideraţii generale relative la dozarea isotopilor prin determinarea densităţii.

Densitatea apei conţinând 1,0 % D_2O, la 25 °C, este mai mare decât densitatea apei obişnuite, la aceeaşi temperatură cu 0,0011 g/ml. Diferenţa este suficient de mare spre a permite o determinare a conţinutului în D_2O. In general, înlocuirea unora sau mai multor atomi într'un compus pur, prin isotopi ai lor, produce o variaţie a densităţii care depinde numai de fracţia molară a moleculelor isotopice şi de diferenţa dintre greutatea moleculară a moleculelor normale şi a moleculelor isotopice. Cu alte cuvinte, în regulă generală, volumele molare ale moleculelor normale şi isotopice pot fi consi-

Scanned with OKEN Scanner

derate egale şi aditive. Consideraţiile acestea, aplicate la cazul unui singur isotop al unuia din elementele compusului, duc la următoarea relaţie :

$$\frac{d - d_1}{d_2} = x_2 \frac{M_2 - M_1}{M_2}, \qquad (46)$$

în care d este densitatea amestecului, d_1, M_1, d_2 şi M_2 sunt densităţile şi greutăţile moleculare ale compuşilor conţinând isotopul uşor şi isotopul greu, iar x_2 este fracţia molară a compusului conţinând isotopul greu. Prin rezolvarea acestei ecuaţii pentru x_2 se poate afla, în cazul aplicării ei la $H_2O + D_2O$, x (D_2O) cu o precizie de 0,3 %.

Pentru o precizie mai mare (în cazul isotopilor elementelor uşoare cum este deuteriul), ecuaţia (46) nu mai este exactă, deoarece volumele molare ale apei obişnuite (18,071 cm³/mol) şi ale apei grele (18,133 cm³/mol) nu sunt perfect egale, deşi amestecul lor ascultă de legea aditivităţii. Deaceea, când se urmăresc determinări mai exacte, se poate aplica ecuaţia :

$$x_{D_2O} = \alpha (1 - d_l^t)/1 - \beta (1 - d_l^t), \qquad (47)$$

în care $\alpha = 9{,}257$, iar $\beta = 0{,}033$ la 25 °C.

In apă pură metodele descrise mai sus pentru determinarea densităţilor permit o determinare, de D_2O în proporţie de 1...2 părţi la milion. In apă mai puţin pură, aşa cum rezultă din arderea substanţelor organice, precizia scade la 10...20 părţi la milion.

11. Densitatea gazelor. Deobicei, densitatea gazelor se raportează la „condiţii normale", adică la temperatura de 0 °C şi la presiunea de 1 atm = 760 mm Hg.

Sunt în uz următoarele simboluri de unităţi :

$$\rho^0_{760} = \text{g/cm}^3; \qquad \rho^0_{1\ \text{atm}} = \text{g/l}; \qquad \rho_g = \text{kg/m}^3N,$$

In locul simbolului ρ se utilizează adesea şi D, mai ales când densitatea este mai puţin bine definită în privinţa presiunii şi temperaturii. Simbolul m³N (metru cub normal) indică un volum de gaz de 1 m³, la presiunea de o atmosferă fizică (1 atm = = 760 mm Hg) şi la temperatura de 0 °C (v. şi secţiunea X).

Se va ţine seama că :

$$1\ \text{g/cm}^3 = 1000\ \text{g/l} = 1000\ \text{kg/m}^3N.$$

In cazul gazelor se utilizează uneori şi *densitatea relativă faţă de aer* uscat, de 0° şi 760 mm Hg, a cărei densitate este considerată egală cu unitatea (simbol d^0_{aer}). Mărimea aceasta este deci un număr pur, fără dimensiuni. Greutatea unui cm³ de aer uscat, în condiţii normale, fiind 0,001293 g, relaţiile de transformare ale diferitelor unităţi vor fi :

$$\rho^0_{760} = d^0_{aer} \cdot 0{,}001293\ \text{g/cm}^3,$$

sau :

$$\rho^0_{760} = d^0_{aer} \cdot 1{,}293\ \text{g/l},$$

$$\rho_g = d^0_{aer} \cdot 1{,}293\ \text{kg/m}^3N.$$

V-4. SOLUBILITĂŢI: SUBSTANŢE ANORGANICE

V-4-a. Solubilităţi: Substanţe anorganice în apă

1. Valorile indicând solubilităţi sunt ajustate printr'o metodă grafică, ceeace introduce un element arbitrar, dar are avantajul de a elimina neregularităţile mai accentuate.

2. Solubilităţile se indică, în majoritatea cazurilor, în :

g/100 = grame de substanţă anhidră la 100 g disolvant pur. In puţine cazuri solubilitatea se redă în :

% = procente în greutate de disolvat în soluţia saturată (v. notele generale la tabelele V-4...V-7). In acest caz din urmă solubilităţile au valori cuprinse între 0 şi 100 % (topire). Solubilităţile mici sunt indicate numai în puterile 10^{-3} şi 10^{-6}, aşa că valorile numerice corespund unor cantităţi de disolvat exprimate în mg, respectiv γ, la 100 g disolvant. Valorile scrise în paranteză sunt aflate prin interpolare.

3. Densităţile ρ sunt ajustate prin interpolare grafică.

4. Prescurtări :

p.t. = punct de topire omogen al hidratului sau al unei substanţe simple;
p.f. = punct de fierbere al soluţiei saturate.

O linie verticală (|) separă domeniile caracterizate prin faze solide diferite.

5. Indicaţiile de temperatură tipărite cu litere grase reprezintă valori deosebit de importante ale curbei de solubilitate respective (eutectice etc.). Temperaturile tipărite cursiv-gras se referă la sisteme metastabile. Solubilităţile tipărite cursiv se referă la faze solide metastabile. Fazele solide tipărite cursiv sunt metastabile fie în general, fie la temperatura respectivă.

6. In prezenta tabelă se redau solubilităţile substanţelor anorganice solide şi lichide şi ale câtorva gaze, însă în toate cazurile numai în măsura în care aceste substanţe formează faze *solide* în echilibru cu soluţia.

Solubilităţile gazelor se găsesc în tabela V-7.

V-4-a$_1$. Solubilităţi : Substanţe anorganice în apă. Sisteme binare

Cl_2	Ghiaţă |			$8H_2O$				p.f.
t °C	**−0,24°**	0°	2°	4°	6°	8°	9°	**9,6°**
g/100	0,49	0,50	(0,57)	(0,65)	(0,74)	(0,85)	0,91	(0,94)
p, mm	244	252	320	398	496	620		760

	$8H_2O$					| 2 straturi liq.
t °C	10°	12°	14°	16°	20°	**28,7°**
g/100	(0,97)	(1,08)	(1,23)	(1,42)	1,85	3,69
p, mm	797	992	1240	1522		6 atm

Br_2	Ghiaţă |	$8H_2O$ |			2 straturi liq.					
t °C	**0,3°**	0°	3°	**5,84°**	5,9°	10°	20°	30°	40°	50°	**54,3°**
g/100	2,28	2,30	3,18	3,88		3,74	3,53	3,44	3,45	3,53	3,59
p, mm	43	45	63,5		89,5						760

	Br_2 + ghiaţă	| Br_2 liq. + ghiaţă |	2 straturi liq.		
t °C	**−7,3°**	**−0,58°**	0°	3°	22°
g/100		*4,30*	*4,22*	*4,00*	(strat de Br_2 cu 0,046 % H_2O)

J_2									J_2 + 2 straturi liq.
t °C	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	**112,3°**
g/100	0,011	0,015	0,022	0,032	0,045	0,087	0,22	0,35	0,73

H_2O_2	Ghiaţă					| $2H_2O$ p.t.		|
t °C	−10°	−20°	−30°	−40°	−50°	(**−52°**)	**−51°**	(**−56°**)
%	14,5	24,5	32,5	39	44	(44,5)	48,5	(58,5)

	H_2O_2					
t °C	−50°	−40°	−30°	−20°	−10°	**−0,8°**
%	62,5	68,5	74,8	81,5	89,5	100

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

HF			Ghiaţă				$1H_2O$	
t °C	−1°	−10°	−20°	−40°	−60°	**70,2°**	−60°	−50°
%	0,86	9,0	15,7	23,0	(27,6)	29,7	34,0	39,2
		p.t.		$1H_2O$			$\frac{1}{2}H_2O$	
t °C	−40°	**−35,4°**	−40°	−50°	−60°	**−75,2°**	−80°	−90°
%	46,5	52,6	59,2	64,6	67,8	70,7	75,2	78,0
		p.t.	$\frac{1}{4}H_2O$		HF		p.t.	
t °C	**−100,4°**	**−100,3°**	−105°	**−110,9°**	−100°	−90°	**−83°**	
%	79,4	81,6	87,4	89,3	92,7	96,4	100	

HCl			Ghiaţă				$3H_2O$	
t °C	−10°	−20°	−40°	−60°	−80°	**−86°**	−60°	−40°
%	(7,7)	(12)	17,4	21,3	24,2	24,8	(28,2)	32,7
	$3H_2O$	p.t.		$2H_2O$	p.t.	p.f.		
t °C	−30°	**−24,9°**	**−27,5°**	−20°	**−17,7°**	18,3°	−20°	**−23,2°**
%	36,5	40,3	44,0	(47,7)	50,3		(55)	57,3
p, mm			−23,4° 194		−20,5° 376	760		
	$1H_2O$		2 straturi liq. HCl		p.t.			
t °C	−20°	**−15,3°**			−111,3°			
%	(60)	66			100			

HBr			Ghiaţă				$4H_2O$	
t °C	−10°	−20°	−40°	−60°	−80°	**?**	−80°	−60°
%	(12,5)	21,3	30,1	(35,3)	(39,5)	?	(42,8)	(49,7)
	p.t.	$3H_2O$	p.t.		$2H_2O$	p.t.		
t °C	**−58,8°**	**−57°**	**−48°**	−48,2°	−20°	**−11,3°**		
%	52,9	54,8	60,0	60,2	(64,2)	69,2		
p, mm					−21,8° 10			
		$1H_2O$				2 straturi liq.		
t °C	**−15,5°**			−10°		**−3,3°**		
%	73,3			(74,7)		78,9		
p, mm	−10° 525	−15,5° 2,5 atm		−10° 4 atm		10,5 atm		

HJ			Ghiaţă				$4H_2O$	p.t.
t °C	−10°	−20°	−40°	−60°	**−80°**	−60°	−40°	**(−35,5°)**
%	(22)	(28,5)	39,0	44,4	47,9	52,6	59,0	64
	$4H_2O$	$3H_2O$		p.t.		$2H_2O$		
t °C	−40°	**−49°**		**−8°**	**−56°**	−52°		
%	59	66,3		70,3	73,5	74		

H_2SO_4				Ghiaţă			$8H_2O$		$6H_2O$	
t °C	−10°	−20°	−30°	−40°	−50°	−60°	**−72,4°**	−65°	**−62°**	−55°
%	16,25	24	28,5	31,25	33,5	35,25	36,5	(37,6)	(39)	(41,3)
			$4H_2O$			p.t.				
t °C	−54°	−50°	−40°	−30°		**28,5°**	−30°	−40°	**−47,2°**	
%	(−43,2)	44,0	47,75	53,25		57,65	61	65,25	68	

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

H_2SO_4	$2H_2O$		p.t.		$1H_2O$				p.t.
t °C	—40°		**—39°**	**—39,5°**	—30°	—20°	—10°	0°	**+8,5°**
%	71,0		73,1	73,5	75,25	76,5	(78)	80,25	84,5

	$1H_2O$					H_2SO_4		
t °C	0°	—10°	—20°	—30°	**35,5°**	—30°	—20°	—10°
%	(88,7)	(91)	(92,5)	(93)	93,5	(94,2)	95,25	96,25

	H_2SO_4		p.t.	$1+4H_2O$		p.t.	H_2SO_4	
t °C	0°	10°	**10,5°**	**—70°**	% SO_3	**10,5°**	—0°	**—12°**
%	97,75	99,25	100	73,25		81,62	83,25	85,0

	$H_2S_2O_7$		p.t.		?	$H_2S_4O_{13}$	$SO_3\beta$	p.t.
t °C	0°	20°	**36°**	20°	**0,5°**	**4,0°**	**26°**	**30,0°**
% SO_3	86	87,5	89,89	91,5	93,0	93,0	94,7	100

NH_3	Ghiaţă							$1H_2O$		p.t.
t °C	—10°	—20°	—40°	—60°	—80°	—90°	**—100,3°**	—90°	—80°	**—79°**
%	8,75	14,5	21,2	25,9	29,8	31,8	33,2	38,6	45,1	48,08

			$\frac{1}{2}H_2O$	p.t.				NH_3		p.t.
t °C	—80°	**—88,3°**	—80°	**—78,2°**	—80°	—90°	**—92,5°**	—90°	—80°	**—77,73°**
%	50,8	56,1	61,7	65,28	70,4	78,8	80,0	82,9	95,45	100

HNO_3	Ghiaţă					H_2O			p.t.	
t °C	—10°	—20°	—30°	—40°	**—42,28°**	—40°	—30°	—20°	**—18,5°**	—20°
%	13,9	22,9	27,8	31,5	**32,7**	34,1	40,0	49,2	53,8	58,5

	$1H_2O$		p.t.				HNO_3		p.t.
t °C	—40°	**—42°**	—40°	**—38°**	—40°	—60°	**—66,3°**	—60°	—50°	**—41,2°**
%	69,7	70,5	72,5	77,75	82,4	88,8	89,95	91,9	94,8	100

H_3PO_4	Ghiaţă				$\frac{1}{2}H_2O$			
t °C	**—85°**	—60°	—40°	—20°	0°	10°	20°	25°
%	62,5	66	70,5	74	78,8	80,9	84,5	87,0

	p.t.	$\frac{1}{10}H_2O$		H_3PO_4		p.t.
t °C	**28,8°**	**23,5°**	**26,2°**	30°	40°	**42,35°**
%	90,0	94,8	95,9	96,3	99,3	100

As_2O_3	?					
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	1,22	1,85	1,93	4,30	4,49	9,05

H_3AsO_4	Ghiaţă				$\frac{1}{2}H_2O$ ($As_2O_5 \cdot 4H_2O$)					
t °C	—10°	—20°	—40°	**—59°**	—40°	— 20°	—10°	0°	10°	20°
%	33,6	46,2	60,5	69,0	72,9	76,9	78,9	81,0	83,3	86,3

	$3As_2O_5 \cdot 5H_2O$							
t °C	**30°**	40°	60°	80°	100°	120°	140°	10°
%	90	90,5	91,9	93,2	94,4	95,6	96,8	*88,4*

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a₁ (continuare)

H_3BO_3	Ghiață				H_3BO_3			HBO_2		$H_2B_4O_7$
t °C	**—0,76°**	0°	20°	40°	60°	80°	100°	**107,5°**	120°	**139°?**
g/100	2,48	2,66	4,9	8,7	14,8	23,6	39,7	58,0	110,1	
ρ		15° 1,0238								

LiOH	Ghiață				$1H_2O$				
t °C	—5°	—10°	—15°	**—18°**	0°	25°	50°	75°	100°
g/100	4,2	7,5	10,5	(11,9)	12,0	12,4	13,4	14,9	17,9

LiCl	$3H_2O$		$2H_2O$			$1H_2O$			
t °C	**—16,3°**	0°	10°	**20°**	40°	60°	80°	**98°**	
g/100	(62,8)	69,2	74,5	82,8	90,4	100	113	131	

	LiCl			
t °C	100°	120°	140°	160°
g/100	(153)	135	139	144

LiBr	$3H_2O$		$2H_2O$			$1H_2O$			LiBr
t °C	0°		20°	**32°**	40°	60°	80°	100°	**159°**
g/100	143	(144)	156	(199)	205	223	241	266	(400)

LiJ			$3H_2O$		p.t.	$2H_2O$	p.t.	
t °C	0°	20°	40°	60°	**75,1°**	**70,5°**	**79°**	**77°**
g/100	151	163	180	201	247,9	300	371,5	415

	$1H_2O$			p.t.		$\frac{1}{2}H_2O$	p.t.
t °C	80°	100°	120°	**130,1°**	**129,9°**	130°	**300°?**
g/100	(421)	478	590	740	844	852	1485,7

Li_2SO_4				$1H_2O$			
t °C	—10°	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	37,7	36,2	34,8	33,5	32,3	31,5	31,0

$LiNO_3$	Ghiață		$3H_2O$	p.t.		$\frac{1}{2}H_2O$		$LiNO_3$
t °C	**—17,8°**	0°	20°	**29,38°**	**29,6°**	40°	60°	**61,1°**	70°
g/100	?	(43,9)	69,5	127,5	137	145	182	186	206

Li_3PO_4		
t °C	0°	20°
g/100	$22 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{-3}$

Li_2CO_3						p.f.	
t °C	0°	20°	50°	75°	100°	**102°**	
g/100	1,537	1,328	1,190	0,867	0,729	(0,715)	

NaOH	Ghiață			A $7H_2O$	B	$5H_2O$	C	$4H_2O\alpha$		D
t °C	—5°	—10°	—20°	**—28°**	**—24°**	—20°	**—18°**	—10°	0°	**5,4°**
g/100	6,0	11,0	19,0	23,5	28,4	31,0	**32,8**	36,5	43,2	47,7

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a₁ (continuare)

NaOH	$3{,}5H_2O$	E p.t.		F	$2H_2O$	G		$1H_2O$		
t °C	10°	**15,55°**	10°	5°	10°	**12,3°**	20°	30°	40°	50°
g/100	51,5	63,5	80	83,5	94,5	103,2	107	115	126	145

		H p.t	I			NaOH			
t °C	60°	**64,3°**	**62°**	70°	80°	100°	110°	150°	192°
g/100	178	214,2	287,6	299	313,7	341	358	429	520

	A′	B′	E′	C′	D′	D″	E″	F′
t °C	**—32°**	**—23,5°**	**7,57°**	**—12,3°**	**—2,73°**	**—3,0°**	**2,73°**	**2,30°**
g/100	*24,7*	*31,2*	*55,5*	*42*	*55,5*	*60,0*	*71,4*	*77,0*
	Ghiaţă + $5H_2O$	$7H_2O$ + $4H_2O\alpha$	$4H_2O\alpha$ p.t.	$5H_2O$ + $4H_2O\beta$	$4H_2O\beta$ p.t.	$4H_2O\beta$ + $3{,}11H_2O$	$3{,}11H_2O$ p.t.	$3{,}11H_2O$ + $2H_2O$

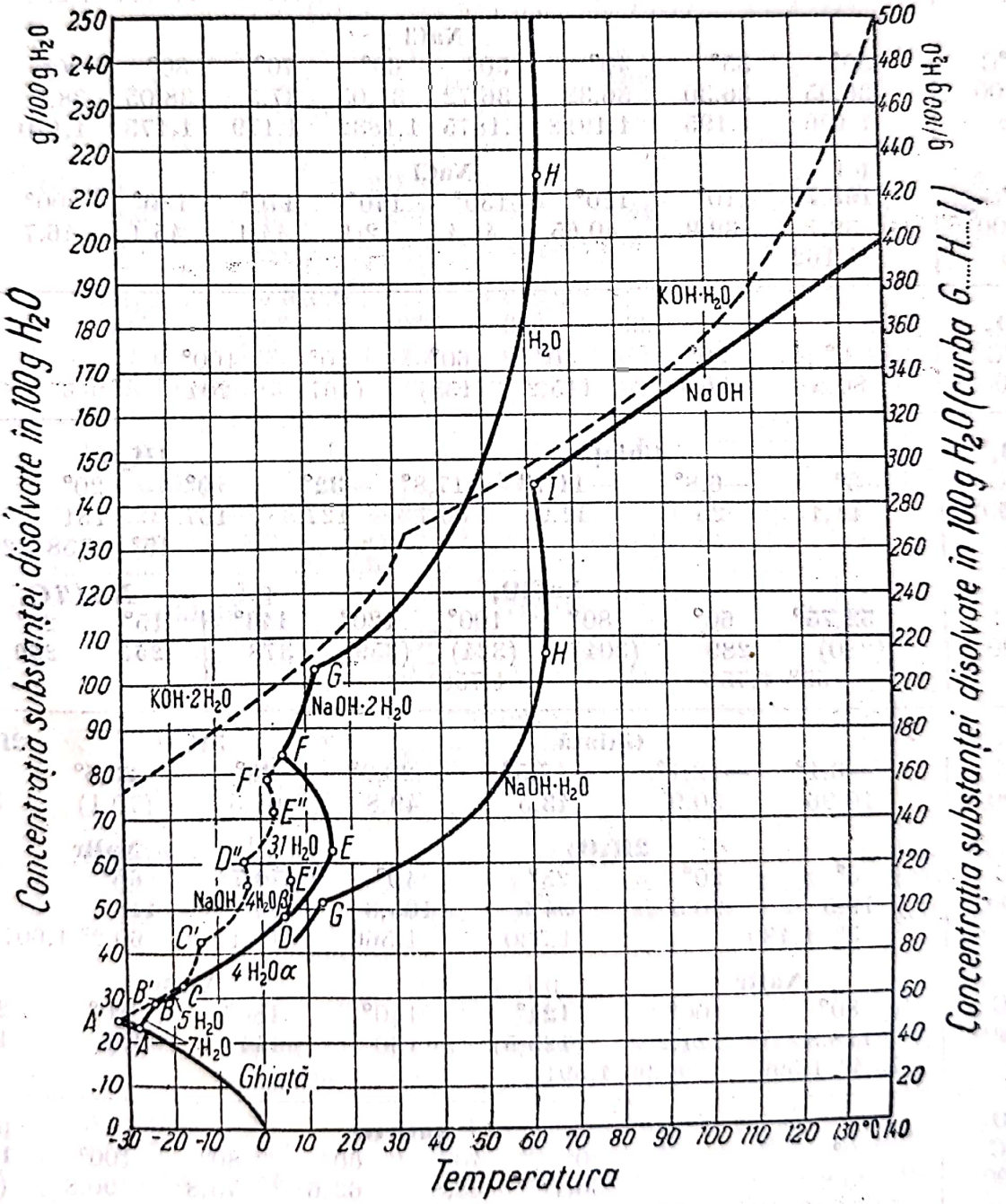


Fig. 2

V-4-a₁ (continuare)

NaF	Ghiață		NaF		
t °C	−5,6°	0°	10°	20°	25°
g/100	(3,7)	(3,6)	(3,1)	4,1	4,19

NaCl	Ghiață					+ NaCl		$2H_2O$
t °C	−1°	−2°	−5°	−10°	−15°	−20°	***−25,2°***	**−21,2°**	−15°
g/100	1,76	3,25	8,9	16,1	23,0	29,1	(35,56)	30,7	31,75
ρ		1,025						1,180	

	$2H_2O$				NaCl			
t °C	−10°	−5°	0°	**+0,2°**	5°	10°	15°	20°	25°
g/100	33,0	34,2	35,60	(35,60)	35,65	35,70	35,75	35,85	36,00
ρ			1,209			1,2035	1,2024	1,201	1,1979

	NaCl								
t °C	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
g/100	36,05	36,30	36,32	36,72	37,05	37,5	38,05	38,7	39,2
ρ	1,196	1,195	1,1918	1,1875	1,1832	1,179	1,175	1,170	1,164

	p.f.	NaCl						
t °C	**108,7°**	110°	120°	130°	140°	170°	180°	200°	215°
g/100	39,7	39,9	40,65	41,4	42,1	44,1	45,1	46,7	47,95
ρ	1,162								

$NaClO_3$						
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	80,5	96,1	115,2	(138)	(167)	204

$NaClO_4$	Ghiață					$1H_2O$		
t °C	−3°	−6,8°	−11,1°	−17,8°	**−32°**	0°	20°	40°
g/100	11,1	25	42,9	66,7	127,3	167	181	243
ρ							15° 1,758	25° 1,757

		$NaClO_4$				p.f.	***$NaClO_4$***		
t °C	**52,75°**	60°	80°	100°	120°	**143°**	15°	25°	40°
g/100	(280)	289	(304)	(324)	(359)	378	*253*	*260*	*(271)*
ρ		55° 1,756		1,758					

NaBr	Ghiață				$5H_2O$		$2H_2O$
t °C	−3,1°	−12,1°	−17,5°	−20,8°	**−28°**	**−23,5°**	−10°
g/100	10,96	30,9	43,5	49,8	67,5	(70,1)	75,1

	$2H_2O$				NaBr	
t °C	0°	20°	25°	40°	**50,7°**	60°
g/100	79,5	90,5	94,5	105,8	117	118
ρ	5° 1,489		1,530	1,566	1,611	60,2° 1,607

	NaBr		p.f.		NaBr		
t °C	80°	100°	**121°**	140°	180°	210°	230°
g/100	118,3	121,2	(125,5)	130	(144)	156	163
ρ	75,4° 1,599		91,9° 1,591				

$NaBrO_3$			$NaBrO_3$					p.f
t °C	0°		20°	40°	60°	80°	100°	**109°**
g/100	25,8		36,4	48,8	62,6	75,8	90,8	(96)
ρ	5° 1,024	10° 1,042	1,048	1,083				

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

NaJ	$5H_2O$			$2H_2O$		
t °C	−15°	**−13,5°**	0°	20°	40°	60°
g/100	133,7	151,3	159,1	179,3	204,9	257,1
ρ			1,861	35° 1,951	50° 2,017	60,2° 2,155

		NaJ			
t °C	**65°**	80°	100°	120°	140°	190°
g/100	290,6	295	303	322	335	385
ρ		75,4° 2,154	92,2° 2,1425			

$NaJO_3$	Ghiaţă	$5H_2O$			$1H_2O$	
t °C	**−0,35°**	0°	**19,9°**	20°	40°	60°
g/100	2,44	2,48	8,34	8,42	13,25	20,0
ρ		5° 1,028	14,5° 1,051	25° 1,077	35° 1,093	

		$NaJO_3$		p.f.
t °C	**73,4°**	80°	100°	**105°**
g/100	25,3	27,0	32,8	(34)

Na_2S	Ghiaţă	$9H_2O$				$6H_2O$		$5,5H_2O$
t °C	**9,0°**	0°	20°	40°	**48°**	60°	80°	**92°**
g/100	8,1	12,4	18,6	29,0	35,7	39,1	49,2	62,9

	$9H_2O$	$5,5H_2O$		$+6H_2O$	p.t.	$1H_2O$		(n<1) H_2O
t °C	***50°***	60°	80°	**92°**	**98°**	**85°**	**95°**	
g/100	***39,0***	***42,8***	***51,5***	62,9	78,9	124,7	150	

Faza solidă în echilibru cu soluţia nu este precis stabilită; poate fi şi un pentahidrat stabil.

Na_2SO_3	Ghiaţă			$7H_2O$			Na_2SO_3		
t °C	−1,28°	−2,24°	**−3,35°**	0°	20°	**33,4°**	40°	60°	80°	100°
g/100	3,95	7,29	11,7	14,2	26,6	(38,9)	37,0	33,2	29,0	26,6

$Na_2S_2O_5$	Ghiaţă			$7H_2O$		$Na_2S_2O_5$		
t °C	−2,28°	**−5,24°**	**−9,05°**	0°	**5,5°**	20°	40°	60°
g/100	6,8	17,2	30,7	45,5	60,7	65,3	71,1	79,9

	$Na_2S_2O_5$		$6H_2O$		
t °C	80°	100°	***−9,74°***	0°	4°
g/100	88,7	(100)	31,6	49,0	61,8

Na_2SO_4	Ghiaţă				***$7H_2O$***			Ghiaţă	$10H_2O$
t °C	−0,9°	**−3,55°**	0°	10°	20°	(24,25°)		**−1,25°**	0°
g/100	3,0	***14,55***	***18,45***	***30,49***	***44,73***	***(51,5)***		4,26	4,56
ρ					1,340				1,0418

			$10H_2O$				p.t.	Na_2SO_4
t °C	5°	10°	15°	20°	25°	30°	**34°**	20°
g/100	6,3	9,14	13,25	19,08	27,90	40,87	***(78,85)***	***53,25***
ρ		1,0798	1,111	1,150	1,210	1,284		

	Na_2SO_4		$(+10H_2O)$		Na_2SO_4, romb.			
t °C	25°	30°	**32,383°**	40°	50°	60°	80°	100°
g/100	***51,53***	***50,37***	49,7	48,1	46,6	45,26	43,09	42,3
ρ			1,335	1,322	1,310	1,292		1,250

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

Na_2SO_4						
t °C	p.f. **102,885°**	120°	140°	160°	180°	200°
g/100	(42,2)	41,85	42,0	42,9	(13,4)	(44,6)

			Na_2SO_4 mcl.			temp. critică
t °C	**233°**	240°	250°	300°	340°	**365°**
g/100	47,05	47,3	41,7	26,2	14,45	

$Na_2S_2O_3$	Ghiață			$5H_2O$		p.t.		$2H_2O$
t °C	—3,9°	—11°	0°	20°	40°	***48,09°***	**47,9°**	50°
g/100	17,7	42,9	52,5	70,0	102,6	(188,2)	163,2	169,7

			$\frac{1}{2}H_2O$		$Na_2S_2O_3$	
t °C	60°	(65°)	70°	(75°)	80°	100°
g/100	206,6	(228)	233,3	(242)	245	266

$NaNO_2$	Ghiață			$^1/_2H_2O$		$NaNO_2$
t °C	—2,8°	—8,7°	**—19,5°**	—10°	—5,1°	0°
g 100	6,29	19,5	39,1	57,5	71,4	73,0
ρ						15,5° 1,347

			$NaNO_2$			p.f. 761,5 mm Hg
t °C	20°	40°	60°	80°	100°	**128°**
g/100	81,8	95,7	112,3	135,5	163	219,5

$NaNO_3$	Ghiață					$NaNO_3$		
t °C	—6,7°	—12,7°	**—18,1°**	0°	20°	25°	40°	60°
g/100	20,0	40,0	61,5	70,7	88,0	92,7	104,9	124,7
ρ				15° 1,376		1,389	50° 1,418	

			p.f. 736 mm Hg NaNO					
t °C	80°	100°	**119°**	120°	140°	160°	180°	200°
g/100	148	176	209	213	255	301	383	432
ρ	74,6° 1,467	97° 1,494						

		$NaNO_3$		p.f. II	p.t.
t °C	224,7°	253,6°	289,2°	**310°**	**309,5°**
g/100	724	1250	4494		

Na_3PO_4	$12H_2O$			?
t °C	15°	25°	**70,75°**	**73,4°**
g/100	10,5	14,1		
ρ	16° 1,0500			

Na_2HPO_4	Ghiață		$12H_2O$ α				$12H_2O$ β			$7H_2O$
t °C	**-0,48°**	0°	10°	20°	25°	**29,6°**	30°	32,5°	**35°**	40°
g/100	1,55	1,63	3,90	7,66	12,14	23,3	24,2	29,2	42,9	55,0
ρ				15° 1,0489						

				$2H_2O$				$0H_2O$	
t °C	**48,35°**	50°	60°	70°	80°	90°	**95,0°**	100°	120°
g/100	79,0	80,2	83,0	87	92,4	100,5	(105,8)	104,1	99,2

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

NaH_2PO_4

				$2H_2O$		
t °C	0°	10°	20°	25°	30°	40°
g/100	57,7	69,9	85,2	94,6	106,4	138,2

	$1H_2O$			**$0H_2O$**		
t °C	**40,8°**	50°	**57,4°**	60°	80°	100°
g/100	142,1	158,6	176,4	179,3	207,3	248,4

$Na_4P_2O_7$

	Ghiaţă			**$10H_2O$**			
t °C	**0,43°**	0°	20°	25°	40°	60°	80°
g/100	2,17	2,70	5,48	6,72	12,5	21,9	30,0

Na_2CO_3

	Ghiaţă			**$10H_2O$**				**$7H_2O$** p.t.	
t °C	**−2,05°**	0°	10°	20°	25°	30°		**32,0°**	**35,2°?**
g/100	6,06	6,86	11,98	21,58	29,20	39,7		(44,5)	58,83
ρ			15° 1,1515		1,2416				

				$1H_2O$				
t °C	**35,37°**	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
g/100	(49,5)	48,9	47,4	46,2	45,2	44,5	44,5	44,5

				$0H_2O$				
t °C	**112,5°**	120°	140°	160°	180°	200°	225°	250°
g/100	44,5	42,9	38,1	36,4	33,5	30,4	26,1	20,9

	$0H_2O$				+ Ghiaţă	**$7H_2O$**			$1H_2O$
t °C	275°	300°	321°	348°	***−10°***	0°	20°	30°	***32,96°***
g/100	15,2	9,2	5,05	0	*(16,3)*	*20,3*	*33,5*	*43,5*	*(52,4)*

$NaHCO_3$

	Ghiaţă	**$NaHCO_3$** (p_{CO_2} = 760 mm Hg)						
t °C	**−2,33°**	0°	10°	20°	25°	30°	40°	60°
g/100	6,67	6,89	8,20	9,57	10,36	11,09	12,7	16,0
ρ			16° 1,0679					

$NaHCO_3$ (p_{CO_2} = 760 mm Hg)

t °C	80°	100°	125°	150°	175°	200°
g/100	19,7	23,6	29,7	37,4	50,4	75,4

Na_2SiO_3

$10H_2O$		**$9H_2O$**		**$6H_2O$**
37,2°	**31,0°**	**47,2°**	**41,9°**	**62,3°**
p.t.		p.t.		p.t.

Na_2SiF_6

t °C	0°	20°	40°	80°
g/100	0,43	0,73	1,03	1,86
ρ	15,5° 1,0058			

$Na_2B_4O_7$

	Ghiaţă			**$10H_2O$**					
t °C	**−0,435°**	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	
g/100	1,02	(1,04)	1,62	**2,52**	3,16	3,90	6,30	9,78	
ρ			17° 1,0198						

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

$Na_2B_4O_7$				$4H_2O$				$(+4H_2O)$
t °C	**58,2°**	60°	70°	80°	90°	100°	35°	***39°***
g/100	17,03	17,33	20,5	25,0	30,7	39,5	*12,29*	*(13,0)*

	$5H_2O$		$(+10H_2O)$			
t °C	40°	50°	***60,6°***	70°	80°	100°
g/100	*13,4*	*16,3*	*19,8*	*24,0*	*30,6*	*52,2*

Na_2CrO_4	Ghiață		$10H_2O$	p.t.	***10+4H₂O***		$6H_2O$
t °C	—4,9°	0°	10°	**21°**	***19,987°***	**19,525°**	25°
g/100	(25)	31,7	50,2	*90,1*	*77,6*	79,2	84,5

		$4H_2O$			$0H_2O$	
t °C	**25,9°**	40°	60°	**68°**	80°	100°
g/100	85,9	95,3	115,1	123,2	124	126

$Na_2Cr_2O_7$				$2H_2O$					$0H_2O$
t °C	0°	10°	20°	25°	40°	60°	80°	**83°**	100°
g/100	163,2	170,3	180,1	188	220,5	283	385	413	440

Na_2MoO_4	$10H_2O$			$2H_2O$			
t °C	0°	**11°**	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	44,3	64,7	65,0	68	73	78	83,8

Na_2WO_4	$10H_2O$					$2H_2O$			
t °C	—5°	0°	**6°**	10°	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	44,1	57,5	71,8	72,1	73,0	77,9	(83,7)	90,2	96,9

KOH			Ghiață			$4H_2O$			$2H_2O$	
t °C	—2,2°	—11,2°	—20,7°	—30,5°	**—65,2°?**	—50°	—35°	**—33°**	—20°	0°
g/100	3,64	14,9	22,7	29,3	44,6	53,1	66,9	76,4	82,5	95,3

	$2H_2O$					$1H_2O$				p.t.
t °C	20°	25°	**33,0°**	40°	60°	80°	100°	120°	140°	**143°**
g/100	111,4	117,4	132,6	136,4	147	160	178	203	261	311,2

KCl			Ghiață				KCl	
t °C	—1°	—2°	—5°	—10°	**—10,7°**	0°	5°	10°
g/100	2,23	4,51	11,4	23,2	24,60	28,15	29,75	31,3
ρ	1,014		1,070	1,135	1,143	1,153		

	KCl							
t °C	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°
g/100	32,86	34,35	35,98	37,3	39,0	40,3	43,10	45,6
ρ	1,1696	1,174	1,178	1,186		1,190	1,198	1,199

			KCl		p.f.			
t °C	70°	80°	90°	100°	**108,599°**	110°	120°	
g/100	48,3	51,0	53,4	56,20	(58,4)	(58,6)	(61,2)	
ρ	1,204		1,2069	1,217				

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a₁ (continuare)

KCl

				KCl				
t °C	130°	140°	150°	160°	180°	200°	220°	230°
g/100	(63,7)	(66,3)	(68,8)	70,6	76,4	81,4	87,0	89,8
p	1,1 atm		1,7 atm		7,2 atm			

$KClO_3$

t °C	0°		20°		40°	60°	80°
g/100	3,3		7,3		14,5	25,9	39,7
ρ		15° 1,0363		25° 1,0484		50° 1,0181	

		p.f.			
t °C	100°	**104,2°**	120°	160°	190°
g/100	56,2	61,5	73,6	148	183
ρ	1,0660				

$KClO_4$

t °C	0°		20°		40°	60°	80°	100°
g/100	0,76		1,67		3,63	7,18	13,38	22,2
ρ		15° 1,0076		25° 1,0096				

KBr

		Ghiaţă				**KBr**	
t °C	—6,5°	—8,0°	**—13,0°**	0°	20°	25°	40°
g/100	25	31,2	47,1	54,0	65,6	68,4	76,1
ρ				1,324	1,370	1,379	35° 1,394

				KBr			
t °C	60°	80°	100°	120°	140°	180°	220°
g/100	85,9	95,3	104,9	115	124	144	161
ρ	50,2° 1,416		91,95° 1,460				

$KBrO_3$

							p.f.
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°	**104°**
g/100	3,1	6,9	13,1	22,0	33,9	49,7	(53,4)
ρ	5° 1,024	1,048	1,083				

KJ

		Ghiaţă					**KJ**	
t °C	—5°	—10°	—15°	—20°	**—23°**	0°	20°	40°
g/100	29,0	(49,3)	72,4	95,3	109,2	127,8	144,5	161,0
ρ						1,6673		35° 1,738

				p.f.	**KJ**			
t °C	60°	80°	100°	**118,4°**	120°	150°	200°	236,4°
g/100	176,2	191,5	208	221	223	247	293	333
ρ	50° 1,760		92,2° 1,806					

KJO_3

							p.f.
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°	**102°**
g/100	4,7	8,1	12,9	18,5	24,8	32,3	(32,9)
ρ	15° 1,0584		25° 1,0708				

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a₁ (continuare)

KJO_4

t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	0,168	0,42	0,93	2,16	4,44	7,87

K_2SO_3

t °C	Ghiață −2,71°	−5,74°	−14,06°	−31,0°	−45,5°	K_2SO_3 −20°
g/100	9,66	21,3	44,1	78,6	104	105

K_2SO_3

t °C	0°	20°	40°	60°	80°	110°
g/100	106	107	108	109,5	111,5	114

$K_2S_2O_5$

t °C	Ghiață −1,07°	−3,83°	−5,50°	$^2/_3H_2O$ −0°	4°	$K_2S_2O_5$ 20°	40°	60°	80°	100°
g/100	3,88	15,5	23,8	27,5	31,8	44,9	63,9	85	108	133

K_2SO_4

t °C	Ghiață −0,9°	−1,52°	0°	10°	20°	K_2SO_4 25°	30°	40°	50°
g/100	4,0	7,24	7,33	9,2	11,15	12,05	12,91	14,79	16,5
ρ			1,063	1,077	1,0807	1,088			1,104

t °C	60°	80°	100°	p.f. **101,392°**	K_2SO_4 120°	140°	170°	200°
g/100	18,2	21,29	24,10		(26,9)	(29,3)	32,9	(36,3)
ρ	1,109		1,119					

$K_2S_2O_8$

t °C	0°	10°	20°	40°
g/100	0,18	0,27	0,47	1,10

KNO_3

t °C	Ghiață −1°	−2,85°	0°	KNO_3 10°	20°	25°	30°
g/100	3,34	(12,2)	13,25	21,0	31,5	38,2	45,6
ρ			0,4° 1,0817	14,9° 1,1389		16° 1,1369	30,8° 1,2218

t °C	40°	50°	KNO_3 60°	80°	100°	114°
g/100	63,9	85,7	109,9	169,0	245,2	312
ρ	44,75° 1,3043		60,95° 1,3902	76° 1,4700	91,65° 1,5394	1,6269

K_3PO_4

t °C	$7H_2O$ 0°	25°	40°	p.t **45,5°**	$3H_2O$ 25°
g/100	77,6	103	122	168,4	*175*

K_2HPO_4

t °C	Ghiață −4,2°	−11,7°	−13,5°	$6H_2O$ 0°	10°	14,3°
g/100	20,2	49,8	58,2	85,6	122	150

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

K_2HPO_4	$3H_2O$			$0H_2O$		$6H_2O$ p.t.
t °C	20°	40°	48,33°	60°		15°?
g/100	159	212,5	264	266		161,2

KH_2PO_4	Ghiaţă	KH_2PO_4						
t °C	−2,75°	0°	10°	20°	25°	40°	60°	80°
g/100	13,6	14,3	18,0	22,7	25,2	33,9	48,6	68,0

K_2CO_3	Ghiaţă					
t °C	−1,9°	−3,2°	−6,0°	−11,15°	−16,8°	−23,45°
g/100	6	10	18	30	40	50

	$6H_2O$		$1,5H_2O$			
t °C	−36,5°	−6,2°	0°	10°	20°	25°
g/100	65,6	106,6	(107,3)	(109)	111,5	113
ρ				15° 1,5708	15/15°	

	$1,5H_2O$						
t °C	30°	40°	60°	80°	100°	120°	135°
g/100	114	117	127	140	156	181	205
ρ			50,3° 1,5988				

$KHCO_3$	Ghiaţă		$KHCO_3$ ($p_{H_2O} + p_{CO_2}$ = 760 mm)							
t °C	−3,21°	−5,43°	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
g/100	10,1	20,4	22,6	27,7	33,3	36,6	39,1	45,3	52,0	60,0
ρ					16° 1,061					

KCN	Ghiaţă				
t °C	−5,64°	−10,88°	−16,18°	−21,93°	−29,6°
g/100	11,3	20,9	30,9	40,8	(53)

	KCN				p.f.
t °C	0°	25°	50°	75°	103,3°
g/100	(63)	71,6	81	(95)	122

KSCN	Ghiaţă			KSCN		
t °C	−6,5°	−9,55°	−31,2°	0°	20°	25°
g/100	20,0	30,0	101	177	218	243

K_2CrO_4	Ghiaţă		K_2CrO_4						p.f.
t °C	−4,3°	−11,35°	0°	20°	40°	60°	80°	100°	107°
g/100	27	(55)	59,0	63,0	67,0	70,9	75,1	79,2	(80,2)
ρ			15° 1,3749	25° 1,3805					

$K_2Cr_2O_7$	Ghiaţă		$K_2Cr_2O_7$				
t °C	0,63°	0°	10°	20°	25°	40°	60°
g/100	4,5	4,68	7,75	12,3	14,9	26,3	45,6
ρ			15° 1,0635		1,0916		

Scanned with OKEN Scanner

V-1-a_1 (continuare)

$K_2Cr_2O_7$			K_2CrO_7	p.f.			
t °C	80°	100°	**103°**	120°	130°	180°	
g/100	73,0	103	(108)	135	156	264?	

$KMnO_4$	Ghiaţă		$KMnO_4$				
t °C	—0,58°	0°	20°	40°	60°	65°	
g/100	(2,66)	2,83	6,38	12,56	22,4	25,0	
ρ		15° 1,0342		25° 1,0469			

RbCl							
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°	112,9°
g/100	77,0	91,1	103,5	115,5	127,2	139	147

Rb_2SO_4					
t °C	0°	20°	40°	60°	100°
g/100	33,4	48,2	61,5	67,6	92,1

$RbNO_3$						p.f.
t °C	0°	20°	40°	60°	100°	**118,3°**
g/100	19,4	53,4	116,9	200,3	453	619

CsCl							p.f
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°	**119,4°**
g/100	161	186	208	229	250	270	289

Cs_2SO_4					
t °C	0°	20°	40°	60°	100°
g/100	167,4	178,6	190	200,3	221,5

$CsNO_3$					
t °C	0°	20°	40°	60°	100°
g/100	8,96	33,0	47,2	83,9	196,7

NH_4Cl	Ghiaţă			NH_4Cl			
t °C	—6,65°	—12,2°	**—16,0°**	0°	10°	20°	25°
g/100	10,0	18,1	23,9	29,7	33,5	37,4	39,8
ρ					15° 1,0746		

	NH_4Cl				p.f.
t °C	40°	60°	80°	100°	**116°**
g/100	46,0	55,3	65,6	77,3	87,3

NH_4Br	Ghiaţă		NH_4Br					
t °C	**—17°**	0°	20°	25°	40°	60°	80°	100°
g/100	47,3	60	73,9	78,1	82,4	100,0	113,7	127,8

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

NH_4J	**Ghiaţă**			**NH_4J**		
t °C	**—27,5°**	0°	25°	50°	100°	136°
g/100	125	(153)	177	(199)	251	290?

$(NH_4)_2SO_4$	**Ghiaţă**				**$(NH_4)_2SO_4$**			
t °C	—5,45°	—11,0°	**—18,5°**	—10°	0°	10°	20°	25°
g/100	20,0	40,0	66,0	68,1	70,4	72,7	75,4	76,9

	$(NH_4)_2SO_4$							p.f.
t °C	30°	40°	50°	60°	70°	80°	100°	**108,5°**
g/100	78,1	81,2	84,3	87,4	90,5	94,1	102	106
ρ			1,252		77,1° 1,258		97° 1,268	

NH_4NO_3	**Ghiaţă**				**IV** (rombic bipiramidal)			
t °C	—6,9°	—13,6°	**—16,9°**	—10°	0°	10°	20°	25°
g/100	20,0	49,9	43,7	89,5	118,5	150,3	187,7	209
%	16,7	33,3	42,3	47,24	54,94	60,05	65,24	67,63
ρ					1,264	15° 1,298		

	III [rombic sau monoclinic (pseudotetragonal)]							
t °C	30°	**32,3°**	40°	50°	60°	70°	80°	**84,2°**
g/100	232	(243)	283	344	415	499	614	(694)
%	99,90	(70,88)	73,9	77,5	80,6	83,3	86,0	(87,4)
ρ	1,329							

	II (tetragonal sau hexagonal romboedric)			**I** (cubic)		p.t.	**III**
t °C	90°	100°	120°	**125,2°**	146°	**170°**	6,2°
g/100	777	1023	1900	2464	4875	∞	*148,1*
%	88,6	91,1	95,0	96,1	97,99	100	*59,7*

V tetragonal sau hexagonal stabil sub **—18°**

$(NH_4)_3PO_4$	**$3H_2O$**			
t °C	0°	20°	25°	50°
g/100	9,40	(20,3)	23,8	37,7

$(NH_4)_2HPO_4$					
t °C	0°	20°	40°	60°	80°
g/100	57,5	68,6	81,8	97,6	(115,5)
ρ	14,5° 1,3436				

$NH_4H_2PO_4$								
t °C	0°	20°	25°	40°	60°	80°	100°	120°
g/100	22,7	36,8	41,3	56,7	82,9	120,7	174	266

NH_4HCO_3	**Ghiaţă**									p.t.
t °C	**—3,9°**	0°	10°	20°	25°	40°	60°	80°	100°	**107,5°**
g/100	10,5	11,9	16,1	21,7	24,8	36,6	59,2	109,2	355	∞

Faza gazoasă este mai bogată în CO_2 decât soluţia, peste 60° $p > 760$ mm Hg

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

NH_4SCN	Ghiaţă				NH_4SCN			
t °C	−8,2°	−12,8°	**−25,2°**	0°	20°	40°	60°	80°
g/100	20,0	32,1	72,3	115	163	235	347	(525)

$BeSO_4$	$4H_2O$					$2H_2O$		$6HO$, (+$2H_2O$)		
t °C	25°	40°	60°	80°	100°	**113,6°**	119°	30°	50°	***77,4°***
g/100	42,4	46,74	56,3	71,5	100	(135)	149	*51,5*	60,7	*81,9*
ρ	1,278									

Hexahidratul metastabil este nesigur

$Be(NO_3)_2$	Ghiaţă			$4H_2O$				
t °C	−15,3°	−29,7°	−59°	−40°	0°	20°	40°	60°
g/100	26,4	39,5	60,5	85,9	97,6	103,3	122,2	177,8

$MgCl_2$	Ghiaţă						$12H_2O$	p.t.
t °C	−1,28°	−5,7°	−13,8°	19,6°	−25,9°	**−33,6°**	−20°	**−16,4°**
g/100	2,37	8,79	16,32	20,4	24,2	(27,2)	(35,9)	44,1

	$8H_2O$ β	Ghiaţă+$8H_2O$ α	12 + $8H_2O$ α	12 + $6H_2O$	8β + $6H_2O$
t °C	**−17,4°**	***−50°***	**−16,8°**	***−21,9°***	***−9,8°***
g/100	*(47,6)*	*31,25*	46,2	*(51,5)*	*(51,9)*

	8α+$6H_2O$			$6H_2O$			
t °C	**−3,4°**	10°	20°	25°	30°	40°	50°
g/100	52,3	53,5	54,25	55,0	55,3	57,5	58,7
ρ		1,332	1,331	1,338	1,344 30°/30°	1,351	1,362 50°/50°

	$6H_2O$				$4H_2O$	$2H_2O$	
t °C	60°	80°	100°	**116,67°**	152,6°	**181,5°**	186°
g/100	60,7	65,87	72,7	85,6	96,3	125,7	128,0
ρ	1,371 60°/60°	1,399 80°/80°	1,4352 100°/100°				

$MgSO_4$	Ghiaţă		$12H_2O$			$7H_2O$		
t °C	−0,9°	−1,65°	**−3,9°**	**+1,8°**	10°	15°	20°	25°
g/100	5,27	11,7	(32,5)	(26,7)	30,05	32,1	35,6	36,33
ρ						1,294		1,305

	$7H_2O$			$6H_2O$			$1H_2O$	
t °C	30°	40°	**48,2°**	60°	**67,5°**	83°	90°	**100°**
g/100	40,8	45,4	48,2	54,4	(58,7)	54,2	51,5	(48,0)
ρ		41° 1,357		1,405	74,6° 1,444			1,367/15°

	$1H_2O$							
t °C	110°	120°	140°	160°	180°	200°	225°	238°
g/100	(43,8)	(39,1)	(28,2)	(15,0)	5,2	1,6	0,79	0,56

	temp. critică		Ghiaţă		$7H_2O$ β		$6H_2O$
t °C	351°	**365°**	***8,4°***	0°	10°	20°	***23°***
g/100	120		(31,7)	*34,65*	*38,7*	*42,8*	(43,5)

alţi hidraţi metastabili 5, 4, 3, 2, $^5/_4H_2O$

V-4-a_1 (continuare)

$Mg(NO_3)_2$	Ghiaţă			$9H_2O$		$6H_2O$	
t °C	—10°	—20°	**—31,87°**	—25°	**—14,7°**	0°	20°
g/100	22,0	37,0	47,7	50,6	58,9	63,9	70,5
ρ	—8,5° 1,139	—26° 1,279				1° 1,356	

	$6H_2O$				p.t.	$6H_2O$		
t °C	25°	40°	60°	80°	**89,9°**	80°	60°	**52,7°**
g/100	73,9	81,8	93,7	110,9	137,2	172,5	203	(208)
ρ	1,388	1,405		1,468		88° 1,515		

	$2H_2O$				p.t.		$0H_2O$	
t °C	60°	80°	100°	120°	**130,9°**	**127,7°**	150°	200°
g/100	214,5	233	264	316	411,8	449	471	(590)
ρ	74,6° 1,461	97° 1,522						

CaO	Ghiaţă			$Ca(OH)_2$			
t °C	**—0,15°**	0°	10°	20°	25°	30°	40°
g/100	(0,130)	0,130	0,125	0,118	0,113	0,109	0,100
precipitat		*0,151*	*0,139*		*0,129*	*0,121*	*0,107*
proaspăt							

	$Ca(OH)_2$					
t °C	60°	80°	100°	120°	150°	190°
g/100	0,083	0,066	0,052	0,040	0,025	0,0084
precipitat	*0,092*	*0,067*				
proaspăt						

$CaCl_2$	Ghiaţă							
t °C	—1,03°	—2,0°	—5,0°	—10,0°	—15,0°	—20,0°	—30,0°	—40,0°
g/100	2,48	4,32	10,1	17,0	21,7	26,2	33,3	39,0

				$6H_2O$			
t °C	**—55°**	—35,7°	—26,5°	—15,5°	—6,3°	0°	10°	20°
g/100	(45,75)	48,7	50,8	53,3	57,8	60,3	65,0	74,5

		$4H_2O$ α p.t.			$4H_2O$ α			$2H_2O$
t °C	25°	**29,8°**	***29,92°***	20°	**29,8°**	35°	40°	**45,3°**
g/100	82,6	100,6	*102,7*	*91*	100,6	107,3	115,3	130,2

		$4H_2O$ β		(+$2H_2O$)			$2H_2O$	
t °C	20°	***29,2°***	35°	***38,4°***	40°	**45,3°**	50°	60°
g/100	*104,5*	*112,8*	*122,5*	*127,5*	*128,1*	130,2	132,3	136,8

						$1H_2O$		$CaCl_2$
t °C	80°	100°	125°	150°	**175,5°**	200°	235°	**260°**
g/100	147,0	159,0	176,5	205	297	311	332	347

$CaSO_4$			$2H_2O$				
t °C	0°	10°	20°	25°	30°	40°	(42°)
g/100	0,176	0,1925	0,2036	0,2080	0,210	0,2122	0,212
ρ	1,0020	1,0017		0,9991	0,9979	0,9944	

	$2H_2O$			p.f.	$\frac{1}{2}H_2O$	$\frac{1}{2}H_2O$	
t °C	50°	70°	100°	**101,45°**	**107°**	15°	20°
g/100	*0,201*	*0,197*	*0,162*		(*0,153*)	*0,98*	*0,885*
						$CaSO_4$ $\frac{1}{2}H_2O$	

punct de transformare $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4$ la 63,5°

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (*continuare*)

$CaSO_4$

t °C	30°	40°	60°	80°	100°	**107°**	120°
g/100	*0,73*	*0,62*	*0,41*	*0,28*	(*0,17*)	(*0,153*)	*0,107*
ρ					0,958		

	$\frac{1}{2}H_2O$			**$CaSO_4$**			
t °C	140°	170°	250°	20°	35°	**42°**	45°
g/100	*0,068*	*0,031*	*0,018*	*0,298*	*0,242*	0,212	0,201

CaSO

t °C	75°	100°	120°	140°	170°	200°	220°
g/100	0,114	0,067	0,058	0,036	0,015	0,0076	0,0056

$Ca(NO_3)_2$

	Ghiață				**$4H_2O$ α**		
t °C	—4,7°	—9,0°	—16,1°	**—28°**	0°	20°	25°
g/100	14,3	29,7	49,7	78,6	101	127	138

		p.t.	**$3H_2O$**	p.t.	**$2H_2O$**	**$0H_2O$**	p.f.
t °C	40°	**42,7°**	**42,6°**	**51,1°**	**50,6°**	**51,6°**	**151°**
g/100	196	227,8	239	304,4	335	355	376

t °C	**39,6°**	**32,7°**	**49,8°**	30°	**39,6°**	39°
g/100	*288*	*355*	*355*	*160*	*227,8*	*289*
	$4H_2O\alpha$ + $2H_2O$	$4H_2O\alpha$ + $Ca(NO_3)_2$	$3H_2O$ + $Ca(NO_3)_2$	$4H_2O\beta$	p.t.	

CaF_2

	precipitată	fluorită	
		0°	$1{,}31 \cdot 10^{-3}$
18°	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$	18°	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$
26°	$1{,}72 \cdot 10^{-3}$	40°	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$

$CaHPO_4$

$2H_2O$		$CaHPO_4$	
24,5°	0,020	40°	0,014
40°	0,038	60°	0,018
60°	0,105	100°	0,025

$CaCO_3$

	precipitat	aragonită
8,7°	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	
18°	$1{,}3 \ldots 3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
182°	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	
207°	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	

SrO

	Ghiață		**$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$**					
t °C	**—0,1°**	0°	20°	40°	60°	80°	90°	100°
g/100	(0,35)	0,35	0,70	1,50	3,13	7,02	13,6	24,2

SrF_2

t °C	0°	20°	25°
g/100	$11{,}3 \cdot 10^{-3}$	$11{,}7 \cdot 10^{-3}$	$11{,}9 \cdot 10^{-3}$

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

$SrCl_2$	Ghiaţă				$6H_2O$			
t °C	−5,45°	−7,95°	−13,0°	**−18,7°**	0°	20°	40°	60°
g/100	14,95	20,0	28,7	36,1	44,1	53,8	66,6	85,2

		$2H_2O$		p.f.		$1H_2O$	
t °C	**61,34°**	80°	100°	**118°**	**145°**	215°	250°
g/100	(87,6)	92,3	102	116	121	180	206

$SrBr_2$			$6H_2O$			$2H_2O$	
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	**88,62°**	110°
g/100	87,9	98	113	135	175	(203)	250

SrJ_2				$6H_2O$			p.t.		$2H_2O$		
t °C	−20°	0°	20°	40°	60°	80°	**84°**	(**83,9° ?**)	100°	120°	175°
g/100	150	164	179	196	217	277	316,7	(326)	370	421	594

$SrSO_4$			
t °C	0°	20°	40°
g/100	$11{,}3 \cdot 10^{-3}$	$11{,}4 \cdot 10^{-3}$	$11{,}5 \cdot 10^{-3}$

$Sr(NO_3)_2$	Ghiaţă		$4H_2O$				$0H_2O$
t °C	−4,6°	**−5,75°**	0°	10°	20°	**31,3°**	−5°
g/100	25,0	32,5	39,5	55,0	70,9	90,1	*84,2*
ρ			0,58° 1,2856		14,71° 1,3938		

	$0H_2O$				p.f.
t °C	13,7°	40°	60°	80°	100°	**107,9°**
g/100	*87,3*	91,2	94,2	97,2	101,2	102,8
ρ	26,4° 1,4883		32,58° 1,5141			

BaO	Ghiaţă		$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$				p.t.		$3?\ H_2O$	
t °C	**−0,5°**	0°	20°	40°	60°	75°	**77,9°?**	**77,9°**	80°	109°
g/100	1,50	1,50	3,48	7,35	18,8	56,8	94,74	(82?)	90,8	159

$BaCl_2$	Ghiaţă			$2H_2O$			
t °C	−3,95°	**−7,8°**	0°	10°	20°	25°	40°
g/100	16,55	29,0	30,7	33,3	35,7	37,2	40,8

	$2H_2O$			
t °C	60°	80°	100°	104,1°
g/100	46,4	52,5	58,7	60,3

$Ba(NO_3)_2$	Ghiaţă			$0H_2O$		
t °C	**−0,55°**	0°	20°	40°	60°	80°
g/100	4,77	4,95	9,03	14,4	20,3	27,2
ρ		15° 1,0616	1,0691	25° 1,0768		

		p.f.		$0H_2O$		
t °C	100°	**101,9°**	120°	160°	200°	215°
g/100	34,2	34,7	41,4	(58,7)	77,0	84,5

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a₁ (continuare)

t °C	BaF_2	$BaSO_3$	$BaSO_4$	$BaCO_3$	$BaSiF_6$
0°			$170 \cdot 10^{-3}$		$15 \cdot 10^{-3}$
20°	0,160	$19,7 \cdot 10^{-3}$	$230 \cdot 10^{-3}$	30°	$22 \cdot 10^{-3}$
25°	0,161		$240 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$23,5\ 10^{-3}$
50°			$336 \cdot 10^{-3}$		$33\ 10^{-3}$
100°		$(1,7 \cdot 10^{-3})$	$390 \cdot 10^{-3}$		$(53\ 10^{-3}$

$AlCl_3$	Ghiaţă	$?9H_2O$		$6H_2O$			
t °C	—55,1°	20°?	0°	20°	40°	60°	80°
g/100	33,9		44,9	45,6	46,3	(47,0)	47,7

$Al_2(SO_4)_3$	Ghiaţă			$18H_2O$		
t °C	—1,43°	—2,65°	—4°	0°	[0°]	20°
g/100	12,0	21,2	30,1	31,2	[37,1]	36,3

	$18H_2O$					
t °C	25°	[25°]	40°	60°	80°	100°
g/100	(38,3)	[41,4]	45,6	58	73	89

Valorile noi [ ] pentru 0° şi 25° nu se încadrează în şirul celorlalte valori mai vechi.

$NaAl(SO_4)_2$	$12H_2O$		
t °C	0°	20°	40°
g/100	37,4	39,7	44,3

$KAl(SO_4)_2$	$12H_2O$					p.t.	xH_2O	
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	**92,5°**	100°	111,9°
g/100	2,96	6,01	13,6	35,3	(43)	119,5	154	211
ρ	15° 1,0446		1,1448	1,2437	88° 1,4357			

$RbAl(SO_4)_2$	$12H_2O$						p.t.
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°	**109°**
g/100	0,72	(1,52)	(3,52)	7,39	21,61	(69)	140,9

$CsAl(SO_4)_2$	$12H_2O$					p.f.	p.t.
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	**100,4°**	**122°**
g/100	0,21	0,46	0,89	2,00	5,49	22,9	163,2

$NH_4Al(SO_4)_2$	Ghiaţă	$12H_2O$					p.t.	xH_2O
t °C	—0,2°	0°	20°	40°	60°	80°	**95°**	110,6°
g/100	(2,59)	2,60	6,59	12,36	21,1	35,2	109,2	208
ρ		15,5° 1,0459		45° 1,1184	65° 1,1201		93° 1,3898	

$TlAl(SO_4)_2$	$12H_2O$				p.t.?
t °C	0°	20°	40°	60°	**91,0°**
g/100	3,15	6,6	14,5	35,3	(195,8)

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a$_I$ (continuare)

$Al(NO_3)_3$

			$9H_2O$			p.t.?	
t °C	0°	20°	40°	60°	70°	**73,5°**	**?**
g/100	61	73	89	108	120	131,37	?

	$8H_2O$			$6H_2O$	
t °C	90°	100°	**111,5°**	120°	129°
g/100	154	166	164	169	176

Y_2O_3

t °C	29°
g/100	$0{,}18 \cdot 10^{-3}$

$Y_2(SO_4)_3$

	$8H_2O$	
t °C	20°	40°
g/100	9,78	4,89

$Ce_2(SO_4)_3$

Fază solidă în echilibru cu soluţia	0°	**3°**	***4,5°***	20°	**33°**	40°
$12H_2O$	16,44	16,68	*(16,75)*	*17,7*		
$9H_2O$	*21,0*		*(16,75)*	*10,02*	6,60	5,83
$8H_2O$	*19,05*	16,68		9,66	6,60	*5,85*
$5H_2O$						
$4H_2O$						

Fază solidă în echilibru cu soluţia	***42°***	***55,5°***	***56,0°***	60°	80°	100°
$12H_2O$						
$9H_2O$	(5,63)			*3,87*		
$8H_2O$		*4,30*	*4,45*	*4,06*		
$5H_2O$		*4,30*	*4,45*	*3,24*	*1,20*	*0,47*
$4H_2O$	(5,63)			2,20	0,93	0,43

$La_2(SO_4)_3$

			$9H_2O$	
t °C	0°	20°	50°	100°
g/100	3,0	2,25	(1,37)	0,70

$Pr_2(SO_4)_3$

			$8H_2O$	$5H_2O$	
t °C	0°	20°	50°	**75°**	100°
g/100	19,7	12,7	5,8	3,7	0,77

$Nd_2(SO_4)_3$

	$15H_2O$		$8H_2O$ α			$8H_2O$ β
t °C	0°	10°	20°	50°	**87,2°**	100°
g/100	13,5	(9,9)	6,9	3,4	1,29	1,15

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

$Th(SO_4)_2$

Fază solidă în echilibru cu soluţia	0°	20°	40°	42°	43°	60°	80°	100°
$9H_2O$	0,75	1,38	3,00		3,35	*9,3*		
$8H_2O$	1,03	*2,15*	*(3,2)*	*3,52*				
$6H_2O$	1,50	*2,04*	*(3,26)*			*6,64*		
$4H_2O$		*8,46*	*3,82*	*3,52*	3,35	1,62	0,81	0,71

$Th(NO_3)_4$	Ghiaţă					$6H_2O$		
t °C	—5,4°	—11,2°	—25°	—40°	—48°	—20°	0°	20°
g/100	35,9	75,4	125,7	161,8	177	181	186	191

CrO_3	Ghiaţă							
t °C	—2°	—8°	—16,3°	—28,3°	—43,5°	—60°	—74°	(—155°)
g/100	8,70	25,0	43,3	68,9	96,5	114	122	153

	CrO_3								p.t.
t °C	—20°	0°	20°	40°	60°	80°	100°	127°	**196°**
g/100	161	163	168	171	176	189	199	247	∞
ρ		16,5° 1,7100							

$UO_2(NO_3)_2$	Ghiaţă		$6H_2O$				
t °C	—5,4°	—18,1°	—10°	0°	10°	20°	30°
g/100	33,05	75,81	86,9	98,0	108,3	119,3	138

	$6H_2O$	p.t.	3 sau $2H_2O$		
t °C	40°	50°	**59,5°**	**58,6°**	80°
g/100	163	203	365	310,7	400

$MnCl_2$	Ghiaţă		$6H_2O$		$4H_2O$		
t °C	—5,5°	—12,0°	**?**	—2°	0°	20°	40°
g/100	11,7	20,5	?	(62,1)	63,6	73,5	88,7
ρ						25° 1,4991	1,5348

		$2H_2O$			$MnCl_2$
t °C	**58,089°**	80°	100°	140°	**198°**
g/100	(106)	110,5	115	121	?
ρ	70° 1,6134				

$MnSO_4$	Ghiaţă					$7H_2O$	
t °C	—3,35°	—5°	—7,5°	—10°	—11,4°	0°	**8,6°**
g/100	24,1	30,4	38,7	45,5	47,7	52,9	(59,5)

	$5H_2O$			$1H_2O$			
t °C	10°	20°	**(24,1)°**	25°	40°	60°	80°
g/100	59,8	62,9	(64,5)	64,8	60,0	58,6	45,5
ρ	15° 1,4772		25° 1,4993				

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

$MnSO_4$		p.f.	$1H_2O$		$5H_2O$	
t °C	100°	**100,7°**	140°	200°	5°	35°
g/100	35,5	35,3	10,5	(0)	*59,2*	*70,4*

		$4H_2O$			$1H_2O$	
t °C	(***26,0°***)	15°	25°	45°	(***23°***)	10°
g/100	(*66,6*)	*63,4*	*65,2*	*70,7*	(*64,6*)	*68,4*

$Mn(NO_3)_2$	Ghiaţă			$6H_2O$			p.t.	$3H_2O$	p.t.
t °C	—10°	—20°	**—36°**	—20°	0°	20°	**25,8°**	**23,5°**	30°	**35,5°**
g/100	27,1	49,2	68,1	80,2	102	131,5	166	182,5	208,5	331

t °C	$Mn(OH)_2$	$MnO(OH)_2$	MnF_2	MnF_3NH_4
18°	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	$43{,}10^{-6}$		
20°			1,06	1,2
25°	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$		0,19	
100°			0,48	

t °C	MnS precipitată	MnS verde	$MnCO_3$	$Mn(HCO_3)_2$
18°	$0{,}61 \cdot 10^{-3}$	$0{,}48 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,08
20°			1 atm CO_2	56 atm CO_2

ReO_4K						
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g/100	0,48	1,01	2,25	4,44	7,21	10,4

$FeCl_2$	Ghiaţă			$6H_2O$		
t °C	—9°	—22,5°	**—36,5°**	—20°	0°	**12,3°**
g/100	16,9	30,4	43,7	44,9	49,9	60,2

	$4H_2O$				$2H_2O$	p.f.
t °C	20°	40°	60°	**76,5°**	100°	**117,5°**
g/100	62,6	68,6	78,3	90,1	94,2	101,6

$FeCl_3$	Ghiaţă					$6H_2O$		
t °C	—10°	—20°	—40°	**—55°**	—27°	0°	10°	20°
g/100	18,0	29,2	42,7	49,5	62,1	74,5	81,8	91,9

	$6H_2O$		p.t.	$3,5H_2O$	p.t.		$2,5H_2O$	
t °C	25°	30°	**37°**	**27,4°**	**32,5°**	**30°**	35°	50°
g/100	99,0	106,6	150,0	218,5	257,1	273	282	315

		$2H_2O$		p.t.		$0H_2O$		$6 + 5H_2O$
t °C	**56°**	55°	60°	**73,5°**	**66°**	80°	100°	**15°**
g/100	360,8	367	373	449,4	525	525,1	537	(245)

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

$FeSO_4$	Ghiaţă			$7H_2O$			
t °C	—1,287°	—1,824°	0°	10°	20°	30°	40°
g/100	10,46	14,94	15,65	20,5	26,6	33,0	40,3
ρ			1° 1,140	1,233	1,255	1,312	1,363

	$7H_2O$	$4H_2O$		$1H_2O$		
t °C	50°	56,6°	64,4°	80°	100°	160°
g/100	47,6	54,6	55,3	43,8	(31,6)	(0)
ρ	1,432	60° 1,367				

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	$6H_2O$								
t °C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
g/100	17,8	22,1	26,9	32,5	38,5	45,4	53,4	62,6	73,0

t °C	g/100						
	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	FeF_3	FeS	FeS_2	$FeCO_3$	$Fe(HCO_3)_2$
18°	$142 \cdot 10^{-6}$	$0{,}0048 \cdot 10^{-6}$		precipitată $0{,}62 \cdot 10^{-3}$ $0{,}44 \cdot 10^{-3}$	$0{,}59 \cdot 10^{-3}$	$72 \cdot 10^{-3}$ 1 atm CO_2	$77 \cdot 10^{-3}$ 56 atm CO_2
25°	$73{,}2 \cdot 10^{-6}$		0,091			$0{,}67 \cdot 10^{-3}$	

$K_4[Fe(CN)_6]$	$3H_2O$ α				$3H_2O$ β		
t °C	0°	10°	15°	17,7°	20°	25°	30°
g/100	15,0	21,0	24,3	27,6	28,0	31,5	36,8
ρ						24,9° 1,1731	

	$3H_2O$ β			
t °C	40°	60°	80°	100°
g/100	42,7	56,0	68,9	(82,7)
ρ	49,8° 1,235		79,6° 1,2854	99,7° 1,31115

$K_3[Fe(CN)_6]$								
t °C	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°
g/100	29,9	38,3	46,0	52,7	59,5	70,9	81,8	91,6
ρ	7,8° 1,1567		22,1° 1,1872		39,9° 1,2115	58° 1,2269		

$CoCl_2$	Ghiaţă				$6H_2O$		
t °C	—10°	—20°	—22,5°	—20°	0°	20°	30°
g/100	18,0	30,0	32,5	33,5	41,9	51,0	60,0

	$6H_2O$		$4H_2O$		$2H_2O$		
t °C	40°	48,3°	50°	(57,5°)	80°	100°	120°
g/100	69,5	(85,2)	86,9	(93,7)	100	107,5	115

$CoSO_4$	$7H_2O$			$6H_2O$		$1H_2O$		$4H_2O$
t °C	0°	20°	(40°)	60°	71°	80°	100°	80°
g/100	25,5	36,0	(49,9)	55,0	63,4	53,8	38,9	66,5

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a$_1$ (continuare)

$Co(NO_3)_2$	Ghiață		$9H_2O$		$6H_2O$	
t °C	—18°	—22°	(—24°)	—22°	0°	20°
g/100	48,8	57,2	66,7	71,0	83,5	(100)

		p.t.		$3H_2O$	p. t.
t °C	40°	*56°*	55°	80°	**91°**
g/100	126	*169,5*	161	217	338,6

t °C	$Co(OH)_3$	CoF_2	CoS	$Co(SH)_2$	$Co(CN)_2$
18°	$0,32 \cdot 10^{-3}$	($4H_2O$)	precipitată		
20°		1,36	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-6}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$
25°		1,42			

$NiCl_2$	$6H_2O$			$4H_2O$			$2H_2O$	
t °C	0°	20°	**29°**	40°	60°	**64°**	80°	100°
g/100	51,7	55,3	(71,0)	72,5	80,5	(85)	86,9	88,0

$NiSO_4$	Ghiață			$7H_2O$ ($+6H_2O$ α)			$6H_2O$ α	
t °C	—1,6°	**—3,15°**	0°	20°	**29,1°**	40°	20°	**29,1°**
g/100	14,6	26,4	27,9	37,8	43,7	*50,4*	*40,0*	43,7

	albst. tetrag.			$6H_2O$ β verde				$1H_2O$
t °C	40°	**60,3°**	20°	40°	**60,3°**	70°	**84,8°**	100°
g/100	47,6	57,0	*44,4*	*49,1*	57,0	60,2	69,4	*77,9*

		?	?	$6\beta + 2H_2O$	$+3H_2O$	$+4H_2O$	$+5H_2O$
t °C	120°	163°	230°	*90,3°*	*96,4°*	*97,2°*	*98°*
g/100	*98*	57,0	~0	*73*	*78*	*78*	*77*

$Ni(NO_3)_2$	Ghiață			$9H_2O$		$6H_2O$	
t °C	—9,4°	—21,3°	**—27,8°**	—20°	(—3°)	0°	20°
g/100	27,7	47,4	56,0	62,1	(76,7)	79,2	94,1

	$6H_2O$		$4H_2O$		$2H_2O$	
t °C	40°	**54,0°**	70°	**85,4°**	100°	120°
g/100	118,8	150	170	205	218,5	241

	g/100				
t °C	K_2PtCl_6	Rb_2PtCl_6	Cs_2PtCl_6	$(NH_4)_2PtCl_6$	Tl_2PtCl_6
0°	0,478	0,0137	0,0047		
10°	0,599	0,0200	0,0064	15° 0,665	15° 0,0064
20°	0,774	0,0282	0,0086		
30°	1,000	0,0397	0,0119		
40°	1,355	0,0565	0,0158		
60°	2,444	0,0997	0,0290		
80°	3,71	0,182	0,0525		
100°	5,03	0,334	0,0915	1,25?	0,050

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a$_1$ (continuare)

$CuCl_2$	Ghiață				$2H_2O$		
t °C	−10°	−18°	−40°	0°	20°	50°	100°
g/100	20,8	33,9	57,3	70,6	77,0	(88)	175

$CuSO_4$	Ghiață			$5H_2O\alpha$			
t °C	−1,0°	−1,6°	0°	20°	25°	40°	56°
g/100	9,50	(14,3)	14,8	20,9	22,8	29,0	32,1
ρ		1,4° 1,146	15° 1,1839	1,1965	1,2111	1,262	

	$5H_2O\ \beta$			p.f.		$3H_2O$
t °C	60°	80°	100°	104°	105°	165°
g/100	39,1	53,6	73,6	77,9	(78,9)	79,8
ρ	1,343	1,433	1,553			

$Cu(NO_3)_2$	Ghiață		$9H_2O$		$6H_2O$		p. t.
t °C	−2,35°	−9,3°	−26,37°	−20°	0°	20°	25°
g/100	8,7	27,1	(55,0)	66,1	81,8	121,9	172

			$3H_2O$			p.t.
t °C	24,5°	40°	60°	80°	100°	114°
g/100	159	160	179	208	(257)	346,5

$AgNO_3$	Ghiață		$AgNO_3$ rombic							
t °C	−5,6°	−7,3°	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°
g/100	52,0	93,7	115,0	159,7	215,5	241	281,7	334,8	400	471

	$AgNO_3$						romboedric	p.t.
t °C	80°	90°	100°	110°	125°	133°	159°	208,6°
g/100	652	762	1024	1105	1624	1941	∞	∞

t °C	g/100							
	Ag_2O	AgCl	AgBr	AgJ	$AgBrO_3$	$AgJO_3$	Ag_2S	Ag_2SO_4
0°		$70{,}2\cdot10^{-6}$						
20°	$2{,}14\cdot10^{-3}$	$154\cdot10^{-6}$	$12\cdot10^{-6}$	$0{,}25\cdot10^{-6}$	0,16	$4{,}36\ 10^{-3}$	$0{,}014\cdot10^{-3}$	0,74
25°	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$183\cdot10^{-6}$			0,19	$5{,}36\cdot10^{-3}$		0,86
50°	$4{,}25\cdot10^{-3}$	$546\cdot10^{-6}$						
100°	$(6{,}4)\cdot10^{-3}$	$2170\cdot10^{-6}$	$370\cdot10^{-6}$					1,46

t °C	g/100						
	$AgNO_2$	Ag_3PO_4	Ag_3AsO_4	Ag_2CO_3	AgCN	AgSCN	$AgCrO_4$
0°	0,16						$1{,}42\cdot10^{-3}$
20°		$0{,}65\cdot10^{-3}$	$0{,}85\cdot10^{-3}$		$2{,}8\cdot10^{-6}$	$14\cdot10^{-6}$	$2{,}6\ 10^{-3}$
25°	0,40			$3{,}2\cdot10^{-3}$			$3{,}0\cdot10^{-3}$
50°	1,00						$5{,}3\cdot10^{-3}$
100°						$640\cdot10^{-6}$	$30\cdot10^{-3}$

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a₁ (continuare)

$ZnCl_2$

t °C	Ghiaţă				$4H_2O$			$3H_2O$
g/100	—5° 14,0	—10° 25,0	—40° 82,8	—62° 104	—50° 113	—40° 127	—30° 160	—10° 189

t °C	$3H_2O$		$2,5H_2O$ p.t.		$1,5H_2O$	$1H_2O$	$0H_2O$	
g/100	0° 208	6,5° 252	12,5° 302,6	11,5° 335	20° 367	26° 424	28° 435	40° 453

t °C	$0H_2O$			p.t.	*3+1,5H₂O*	*2,5+1H₂O*	*1,5+0H₂O*
g/100	60° 488	80° 541	100° 614	262° ∞	*0° 308*	*9,0° 361*	*26,3° 432*

$ZnSO_4$

t °C	Ghiaţă			$7H_2O$ (rombic)			
g/100	—5,1° 33,3	—6,55° (37,9)	0° 41,6	10° 47,1	20° 53,8	25° 57,7	30° 61,3
ρ				16,5° 1,4466			

t °C		$6H_2O$			$1H_2O$		
g/100	38,0° (69,5)	40° 70,4	50° 75,7	55,5° (80,2)	60° 76,5	80° 66,7	100° 60,5

t °C	$1H_2O$	$6H_2O$		$7H_2O$ (mc.l.)		$6H_2O$
g/100	170° 42,0	10° *58,5*	*24,8°* *63,4*	0° *48,2*	10° *53,8*	*24,8°*

$Zn(NO_3)_2$

t °C	Ghiaţă				$9H_2O$		$6H_2O$	
g/100	—5,8° 19,6	—12° 34,05	—20° 48,8	—32,0° 63,7	—20° 72,4	—17,6° 80,2	0° 92,7	20° 117,5

t °C	$6H_2O$		p.t.		$4H_2O$	p.t.		$2H_2O$
g/100	25° 127,3	30° 138,7	36,4° 173,2	34,6° 195,9	40° 211,5	45,5° 264	47,2° 355	50° 400

t °C	p.t.		$1H_2O$		p.t.		$6H_2O$
g/100	55,4° 525	52,1° 625	60° 700	70° 809	73,9° 1036	73° 1250	—23° 77

$CdCl_2$

t °C	$4H_2O$		$2,5H_2O$			$1H_2O$	
g/100	—9° 78,3	—5° 85,9	0° 90,1	20° 111,4	34° 134,7	40° 135,3	60° 136,9
			1+4H₂O *12,5°* 134,2 ; *4H₂O* 20° *134,6*				

t °C	$1H_2O$					
g/100	80° 140,4	100° (150)	120° (163)	150° (186)	200° (233)	270° 349

$CdSO_4$

t °C	(Solubilitate minimă)			$^8/_3H_2O$			
g/100	—12° 75,53	—9° 75,46	0° 75,75	20° 76,86	25° 77,13	40° 79,26	60° *81,9*
ρ			15° 1,616	1,616	1,619		50° 1,639

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

$CdSO_4$	$^3/_3H_2O$		$1H_2O\ \alpha$		$1H_2O\ \beta$		
t °C	80°	41,5°	60°	74,5°	80°	100°	(119°?)
g/100	84,6	79,65	73,9	69,4	64,2	58,0	48,1
ρ				65° 1,588			

	?		$7H_2O$	
t °C	160°	200°	−10°	−5°
g/100	20,0	2,3	85,6	94,1

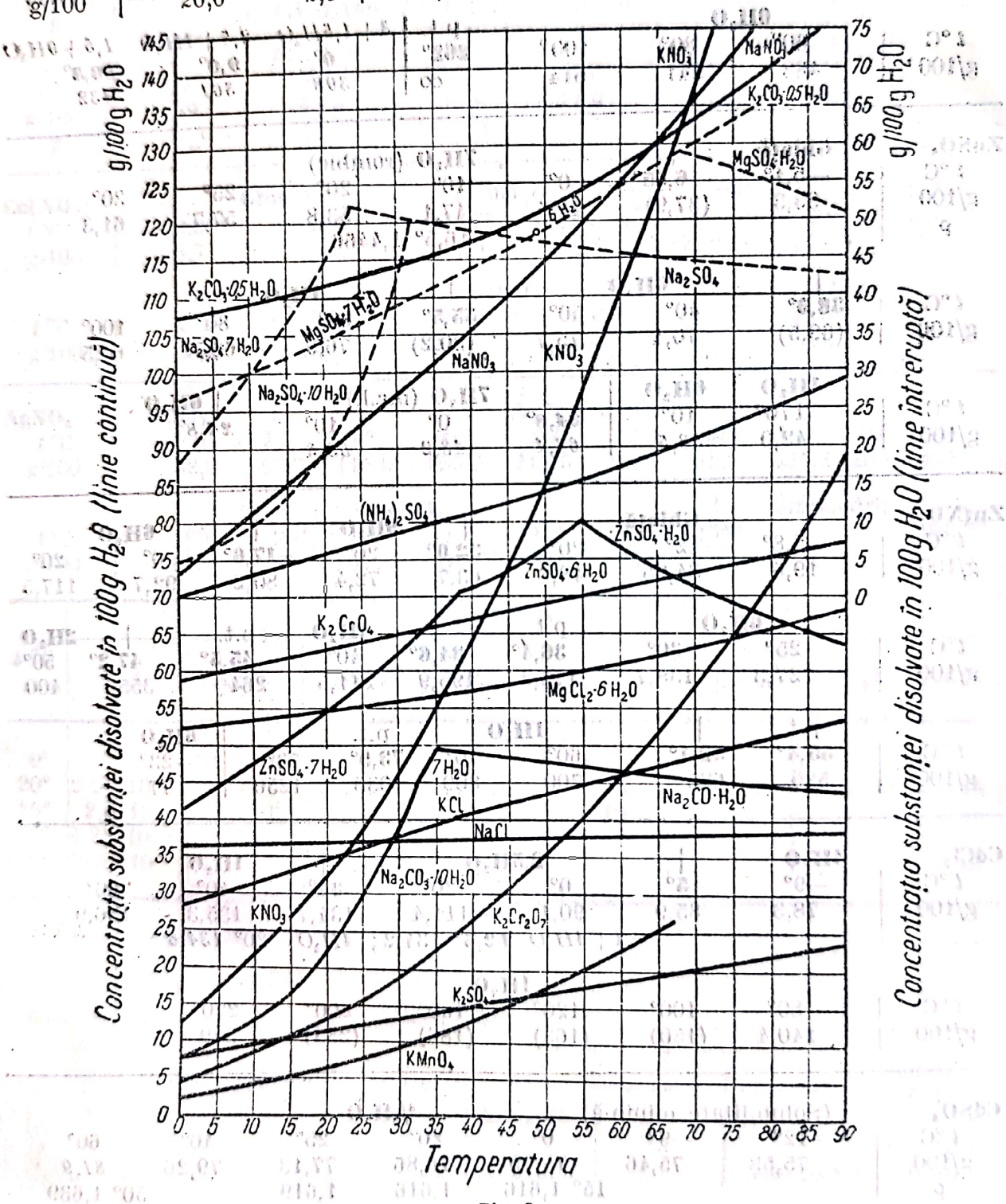


Fig. 3

V-4-a₁ (continuare)

$Cd(NO_3)_2$	Ghiață		$9H_2O$			$4H_2O$		
t °C	−7,2°	−11,5°	−16°	0°	3,5°	20°	25°	40°
g/100	31,9	46,4	58,5	106	128	153	158	199
	$4H_2O$	p.t.	$2H_2O$			$0H_2O$		
t °C	50°	59,5°	48,7°	56,8°	60°	80°	100°	130°
g/100	233	328,5	465	614	649	646	682	747

$HgCl_2$	Ghiață				$HgCl_2$				
t °C	−0,2°	0°	20°	25°	40°	60°	80°	100°	**101,1°**
g/100	(4,1)	4,29	6,6	7,40	9,6	13,9	24,2	54,1	(56,5)
ρ		1,039	1,052	1,056	1,076	50° 1,089		1,354	p.f.

t °C	g/100				
	Hg*)	HgO galben	HgO roșu	HgCl	HgBr
0°				$0{,}138 \cdot 10^{-3}$	
20°				$0{,}23 \cdot 10^{-3}$	
25°	$2 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \ldots 15 \cdot 10^{-3}$	$4{,}24 \ldots 5{,}15 \cdot 10^{-3}$	$0{,}285 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$
60°	$30 \cdot 10^{-6}$			$0{,}59 \cdot 10^{-3}$	
100°	$60 \cdot 10^{-6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$		

*) Solubilitatea crește în prezența aerului.

t °C	g/100				
	HgJ	$HgBr_2$	HgJ_2	HgS	Hg_2SO_4
20°			tetrag. 18° $4 \cdot 10^{-3}$	18° $1{,}25 \cdot 10^{-6}$	
25°	$0{,}02 \cdot 10^{-6}$	0,62	$6 \cdot 10^{-3}$		$60 \cdot 10^{-3}$
40°		(0,96)			
60°		1,67	roșie		
80°		2,77	18°		
100°		4,9	$20 \ldots 40 \cdot 10^{-6}$		

Tl_2SO_4								
t °C	0°	20°	40°	60°	80°	**99,7°** p.f.	748 mm	
g/100	2,70	4,86	7,59	10,9	14,6	18,4		

$TlNO_3$		rombic				romboedric p.f.			cubic p.f. II
t °C	0°	20°	40°	60°	**80°**	100°	**105°**	**144°**	**196** °C
g/100	3,81	9,55	20,9	46,2	111,0	413	595		

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a_1 (continuare)

t °C	g/100 TlCl	TlBr	TlJ	t °C	g/100 TlCl	TiBr
0°	0,17	$23,8 \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \cdot 10^{-3})$	60°	1,02	20[illegible]
20°	0,32	$47,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	80°	1,60	
25°	0,38	$57,0 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	100°	2,38	
40°	0,60	$(104 \cdot 10^{-3})$				

$SnCl_2$

t °C	0°	15°
g/100	83,9	269,8

$Pb(NO_3)_2$

t °C	Ghiață				$Pb(NO_3)_2$		
	—1,5°	—2,5°	—2,7°	0°	20°	25°	40°
g/100	16,0	31,9	35,1	36,4	52,2	56,5	69,4

$Pb(NO_3)_2$

t °C	60°	80°	100°	104,7°
g/100	88,0	107,5	127,3	131,5

Combinații greu solubile ale plumbului

t °C	g/100 PbO	$PbCl_2$	PbJ_2
0°		0,675	0,044
20°	$12,8...20,6 \cdot 10^{-3}$	0,970	0,065
25°		1,041	0,076
50°		1,70	0,153
75°		2,46	0,270
100°		3,31	0,434

t °C	g/100 PbS	$PbSO_4$	$PbCO_3$	$PbCrO_4$
0°		$3,34 \cdot 10^{-3}$		
20°	$13...86 \cdot 10^{-6}$	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$0,112... 0,178 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
25°		$4,38 \cdot 10^{-3}$		$1,2 \cdot 10^{-6}$
50°		$5,77\ 10^{-3}$		

Scanned with OKEN Scanner

V-4-a$_2$ Solubilităţi ; Substanţe anorganice în apă Sisteme ternare

Na_2SO_4—NaCl—H_2O

t °C	g/100 NaCl	g/100 Na_2SO_4	Densitate g/cm^3	Fază solidă în echilibru cu soluţia
—21,7°	30,0	0,25	—	Ghiaţă + $2H_2O$ + Gl.
—2,85°	35,1	1,54	—	$2H_2O$ + NaCl + Gl.
0°	34,9	1,74	1,185	NaCl + Gl.
5°	34,3	2,63	—	NaCl + Gl.
10°	33,7	4,75	1,223	NaCl + Gl.
15°	33,0	8,0	1,237	NaCl + Gl.
17,9°	31,8	10,9	1,247	NaCl + Gl. + Na_2SO_4
20°	32,0	10,5	1,246	NaCl + Na_2SO_4
20°	28,9	13,0	—	Gl. + Na_2SO_4
25°	32,3	9,8	1,245	NaCl + Na_2SO_4
25°	19,4	21,4	1,250	Gl. + Na_2SO_4
30°	32,7	9,5	1,237	NaCl + Na_2SO_4
30°	8,2	36,0	1,291	Gl. + Na_2SO_4
50°	34,2	7,5	1,203	NaCl + Na_2SO_4
75°	35,5	6,8	1,210	NaCl + Na_2SO_4
100°	37,0	6,2	1,194	NaCl + Na_2SO_4
109,1°	—	—	—	p.f.

Prescurtări : $2H_2O$=NaCl·$2H_2O$, Gl=Na_2SO_4·$10H_2O$.

$NaNO_3$—NaCl—H_2O

t °C	—25,9°	0°	15°	25°	50°	83°	103°
$NaNO_3$ %	30,7	26,2	28,6	32,0	41,5	50,2	53,2
NaCl %	20,6 *)	17,0	15,1	13,3	10,1	7,9	6,6

*) Fază solidă în echilibru cu soluţia : ghiaţă, NaCl · $2H_2O$ şi $NaNO_3$

Na_2CO_3—NaCl—H_2O, 15°

NaCl %	0	5	10	15	20	22
Na_2CO_3 %	16,41	13,30	11,10	9,88	9,79	9,10

KCl—NaCl—H_2O

t °C	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	170°	190°
NaCl g/100	31,8	30,9	30,2	29,0	28,2	27,7	27,5	27,8	28,2	29,3	30,1
KCl g/100	10,3	12,7	15,1	20,0	25,1	30,2	35,7	40,9	46,1	54,3	59,4
ρ	1,234	1,240	1,240	1,240		1,241	1,244				

Soluţie saturată în NaCl şi KCl p.f. 112°.

K_2SO_4—KCl—H_2O

t °C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
KCl g/100	27,7	30,9	33,8	36,75	39,55	42,4	44,9	50,0	55,0
K_2SO_4 g/100	1,21	1,32	1,43	1,57	1,68	1,79	1,94	2,21	2,55

Scanned with OKEN Scanner

V-7-b_{11}. Solubilităţi: Amoniac, sub presiune, în apă

1 g soluţie la presiunea p şi temperatura t conţine următoarele cantităţi de amoniac în g:

p în atm	t °C							
	0	10	20	30	40	60	80	100
0,2	0,253	0,202	0,155	0,110	0,068	—	—	—
0,5	0,347	0,294	0,244	0,197	0,152	0,071	—	—
1,0	0,438	0,378	0,325	0,225	0,228	0,140	0,062	—
1,5	0,503	0,433	0,384	0,332	0,286	0,193	0,166	0,033
2,0	0,566	0,483	0,418	0,363	0,314	0,225	0,141	0,067
2,5	0,627	0,526	0,454	0,396	0,345	0,255	0,170	0.091
3,0	0,702	0,568	0,487	0,424	0,371	0,280	0,195	0,115
4,0	0,930	0,656	0,547	0,473	0,414	0,318	0,234	0,154
5,0	—	0,790	0,611	0,520	0,453	0,350	0,265	0,186
6,0	—	0,971	0,681	0,564	0,490	0,379	0.292	0,214
8,0	—	—	0,935	0,670	0,560	0,429	0,336	0,257
10,0	—	—	—	0,824	0,630	0,473	0,372	0,290

V-7-c. Solubilităţi: Gaze în disolvanţi organici

Disolvant	Hidrogen		Oxigen		Clor	
	°C	α'	°C	α	°C	α
Acetat de etil			20	0,163		
Acetonă	—81,9	0,0273	19	0,207 *)		
	—40,6	0,0498	5	0,279		
	—20,9	0,0618	10	0,257		
	0,0	0,0783	15	0,237		
	20,9	0,0968	20	0,216		
	40,0	0,1131	25	0,194		
Alcool etilic			20	0,143		
Alcool metilic			19	0,175 *)		
			5	0,299		
			10	0,280		
			15	0,260		
			20	0,237		
			25	0,219		
			30	0,194		
Benzen	7,0	0,0585	19	0,163		
	22,9	0,0700	25	0,1905		
	41,3	0,0844				
	62,8	0,1051				
Tetraclorură de carbon	0,0	0,0650	18	0,230	0	97,7
	20,9	0,0794			19	54,8
	59,0	0,1124			40	34,2
Xilen			16	0,169		

*) Provin din altă serie de măsurători decât celelalte cifre.

Scanned with OKEN Scanner

V-7-d. Solubilitatea gazelor în lichide folosite pentru închideri hidraulice în analiza gazelor

Cel mai bun lichid folosit în acest scop este mercurul bine purificat. Pe lângă acesta, rezultate bune se obțin și cu o soluție de Na_2SO_4 20%, care conține 5%-vol. H_2SO_4. Această soluție însă se poate folosi numai la temperaturi peste 16 °C căci la circa 15 °C cristalizează decahidratul.

Presiunea de vapori a soluției de Na_2SO_4 la diferite temperaturi		Solubilitatea gazelor pure				Solubilitatea amestecurilor de gaze					
		Gaz	cm^3 gaz / cm^3 soluție	α		Gaze în amestec				a *)	α
°C	mm		Soluție de Na_2SO_4 la 25 °C	Soluție de Na_2SO_4 la 25 °C	Apă la 25 °C	Gaz	% volume	Gaz	% volume		Soluție de Na_2SO_4
16	11,6	H_2	0,0073	0,0067	0,0175			Aer	100	0,0053	0,0049
18	12,9	O_2	0,0089	0,0081	0,0283	CO_2	5	Aer	95	0,0135	0,0124
20	14,7	N_2	0,0049	0,0045	0,0143	CO_2	10	Aer	90	0,0235	0,0215
22	16,7	SO_2	13,6	12,5	32,786	CO_2	20	Aer	80	0,0447	0,0410
24	18,9	N_2O	0,159	0,146	0,608	CO_2	14,5	O_2	6,1	0,0310	0,0284
26	21,4	CH_4	0,0093	0,0085	0,0301			N_2	79,4		
28	24,7	C_2H_6	0,0108	0,0099	0,0410	CH_4	40,3	C_2H_4	39,9	0,056	0,0513
30	27,2	C_2H_4	0,024	0,022	0,108			C_2H_2	19,8		
		C_2H_2	0,343	0,324	0,93						
		CO	0,0039	0,0036	0,0214						
		CO_2	0,270	0,247	0,759						

*) a = cm^3 gaz disolvant/cm^3 soluție la 25 °C

V-7-e. Solubilități: Acetilenă în 460 cm³ soluție saturată de NaCl, la diferite temperaturi

cm³ acetilenă (neredusă la condiții normale) absorbiți între 10 și 36 °C

Unități / Zeci	Temperatură, °C																			
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5
10	101	99	96	93	91	88	86	84	82	80	78	76	74	73	71	69	68	66	64	63
20	62	61	60	58	57	56	55	54	54	53	52	51	50	49	49	48	48	47	47	47
30	46	46	46	45	45	45	45	44	44	44	44	44	44							

Note generale la tabelele V-4...V-7. Concentrațiile soluțiilor și amestecurilor.

I. Solubilitatea se poate defini ca fiind însușirea a două sau a mai multor substanțe de a forma între ele, spontan, dar fără reacție chimică, o dispersie omogenă, moleculară sau coloidă. După numărul componentelor se disting soluții binare, ternare etc. Soluțiile pot fi: gazoase, lichide, cristaline sau amorfe. Prin termenul spontan se înțelege că formarea soluției este însoțită de o scădere a energiei libere termodinamice a sistemului. Capacitatea diferitelor sisteme de substanțe de a forma soluții este limitată de legea fazelor. O reprezentare completă a relațiilor de solubilitate este posibilă numai prin diagrame de faze, care redau numărul, compoziția și cantitatea relativă a fiecărei faze prezente, la toate temperaturile, într'un sistem conținând componentele în anumite proporții specificate. In cele ce urmează se descriu numai unele aspecte, mai simple, ale fenomenului solubilității.

Se numește *concentrație* o expresie a *cantității* uneia dintre componente în raport cu cantitățile celorlalte componente ale soluției (de exemplu în cazul unei soluții binare a cantităților de disolvat față de cantitatea de disolvant sau față de cantitatea de soluție totală rezultată).

Cantitățile de componentă sau de soluție pot fi exprimate în diferitele unități de masă sau de volum, așa cum acestea sunt definite în Secțiunea X. Rezultă de aici că se poate exprima concentrația unei soluții în diferite unități, fiecare având firește alte valori numerice. Fiecare din modurile de exprimare ale concentrației, discutate mai departe, corespunde unei necesități practice anumite. Din această cauză, o unificare a unităților de concentrație nu este posibilă.

II. Mărimi și unități pentru exprimarea concentrației. Se disting două categorii de mărimi: concentrații raportate la unități de masă și la unități de volum.

A. Concentrații raportate la unități de masă.

1. *a.* Fracție de masă (sau de greutate). Concentrația componentei A, într'o soluție, se poate exprima prin simplul raport:

$$\frac{\text{masa componentei } A}{\text{masa soluției}} = \frac{m_A}{m} = \frac{\text{grame } A}{\text{grame de soluție}}. \qquad (1)$$

Suma fracţiilor de masă ale tuturor componentelor (A, B...) unei soluţii :

$$m_A/m + m_B/m + ... = 1 \text{ gram de soluţie.} \quad (2)$$

Mărimea aceasta nu se întrebuinţează decât rar (şi anume în unele calcule ştiinţifice).

b. Concentraţie procentuală de masă (sau concentraţie procentuală). In locul fracţiei de masă se utilizează, pe scară mare, o mărime de 100 de ori mai mare :

$$p = \frac{m_A}{m} \cdot 100. \quad (3)$$

Unitatea : grame de componentă A la 100 grame soluţie ;
Simbol : % de masă ; % greutate sau numai %.

Suma concentraţiilor procentuale ale tuturor componentelor soluţiei = 100 grame de soluţie.

In procente de masă sunt redactate, de exemplu, tabelele de densităţi ale soluţiilor cu numerele V-2.

2. *a.* Fracţie molară. In locul gramului se poate utiliza, ca unitate de masă, molul. Se defineşte astfel fracţia molară a componentei A, în soluţie :

$$x_A = \frac{\text{numărul de moli din componenta } A}{\text{numărul total de moli}} = \frac{n_A}{n_A + n_B + ...} = \frac{n_A}{n}. \quad (4)$$

Cum numărul de moli de A este egal cu raportul dintre masa componentei A şi greutatea ei moleculară M_A :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}, \quad (5)$$

se poate defini fracţia molară astfel :

$$x_A = \frac{(m_A/M_A)}{(m_A/M_A) + (m_B/M_B) + ...}. \quad (6)$$

Suma fracţiilor molare ale tuturor componentelor soluţiei este egală cu unitatea :

$$x_A + x_B + ... = 1. \quad (7)$$

2. *b.* Concentraţie procentuală în moli. Se defineşte întocmai ca în cazul concentraţiei procentuale de masă, o mărime :

$$\text{procente de moli de } A = 100\ x_A. \quad (8)$$

Simbol : % moli.

Suma procentelor de moli ale tuturor componentelor unei soluţii este egală cu 100.

3. Fracţie atomică. Prin analogie cu cele două mărimi de mai sus (pt. 2) se defineşte :

$$\text{fracţia atomică a componentei } A = \frac{(m_A/A_A)}{(m_A/A_A) + (m_B/A_B) + ...}, \quad (9)$$

în care A_A, A_B... sunt greutăţile atomice ale atomilor ce constituesc componentele soluţiei. De asemenea se defineşte mărimea :

procente de atomi de A = fracţia atomică de $A \times 100$. (10)

Simbol : % atomi.

Suma tuturor procentelor de atomi ale unui sistem = 100.(v. exemplul numeric 3).

Compoziţia unui sistem exprimată în fracţii atomice sau în procente de atomi rămâne aceeaşi chiar atunci când se produce o reacţie chimică între componentele sistemului (firește dacă masa totală rămâne neschimbată).

4. Pentru scopuri speciale, este util să se exprime concentraţiile sub formă de :

a. *Raport de mase* : grame de A la 1 gram de B, sau la 100 grame de B.
b. *Raport molar* : moli de A la 1 mol de B, sau la 100 moli de B.
c. *Concentraţie molală* sau *molalitate* : moli de A la 1000 grame de B.

In aceste trei cazuri, valorile numerice indicând compoziţia sunt raporturi fără dimensiuni.

Ca exemple pentru cazul *a* se menţionează compoziţia amestecurilor de cauciuc cu ingrediente, în vederea vulcanizării, şi compoziţia anumitor aliaje. Tot sub formă de raporturi de masă se exprimă compoziţia amestecurilor în calcule privind probleme de uscare : kilograme de apă la 1 kilogram de material uscat; în exprimarea compoziţiei amestecurilor de gaze permanente cu vapori : kg de vapori de apă, la 1 kg gaz uscat sau moli de vapori apă, la 1 mol de gaz uscat. Solubilităţile din tabelele de solubilităţi V-4 şi V-5 sunt indicate, în majoritatea cazurilor, în grame de substanţă dizolvată la saturaţie, în 100 grame disolvant. Concentraţia molală sau molalitatea se utilizează în diverse formule sau calcule fizico-chimice (de exemplu notele la tabela VI-6.).

Relaţii de convertire. Dacă pentru un sistem binar, se notează : concentraţia procentuală a substanţei disolvate (grame la 100 grame de soluţie) cu p_1; greutatea substanţei disolvate în soluţie cu m_1; greutatea disolvantului în soluţie cu m_0; greutăţile moleculare ale substanţei disolvate şi disolvantului cu M_1 şi M_0 şi fracţiile lor molare respective cu x_1 şi x_0, atunci :

$$p_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_0}\,100 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_0 M_0}\,100 \text{ (g la 100 g soluţie)}; \tag{11}$$

$$x_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_0/M_0} = \frac{p_1/M_1}{p_1/M_1 + (100 - p_1)/M_0} \text{ (moli la numărul total de moli).} \tag{12}$$

Pentru cazul general al unui sistem cuprinzând n componente, se completează numitorul, în ecuaţiile (11) sau (12), cu numărul corespunzător, n, de termeni.

Dacă se notează cu p concentraţia procentuală a substanţei disolvate (grame la 100 grame soluţie) şi cu p' raportul de mase (grame la 100 grame disolvant), relaţia de convertire este :

$$p' = p/(100 + p). \tag{13}$$

Tot aşa de uşor se convertesc concentraţiile procentuale în fracţii molare calculând numărul de moli prezent.

Exemplu numeric 1. O soluţie apoasă conţine 40% greutate carbonat de sodiu. Să se exprime compoziţia acestei soluţii în moli la sută.

Greutăţi moleculare, M : $Na_2CO_3 = 106,0$;
$H_2O = 18,02$.

Bază de calcul : 100 g soluţie.

Na_2CO_3 prezent = 40 g sau $\frac{40}{106} = 0,377$ moli

H_2O prezent = 60 g sau $\frac{60}{18,02} = 3,33$ moli

numărul de moli total, $n = 3,71$ moli ;

% moli Na_2CO_3 = (0,377/3,71) 100 = 10,16
% moli H_2O = (3,33/3,71) 100 = 89,8
100,0.

Exemplu numeric 2. O soluţie de naftalină, $C_{10}H_8$, în benzen, C_6H_6, conţine 25% moli $C_{10}H_8$. Să se exprime concentraţia acestei soluţii în % greutate.

Greutăţi moleculare, M : $C_{10}H_8 = 128,1$;
$C_6H_6 = 78,1$.

Bază de calcul : 100 moli de soluţie.

$C_{10}H_8$ prezent = 25 moli sau 25 × 128,1 = 3200 g
C_6H_6 prezent = 75 moli sau 75 × 78,1 = 5860 g
Greutatea a 100 moli de soluţie = 9060 g.

% greutate $C_{10}H_8$ = (3200/9060) 100 = 35,3
% greutate C_6H_6 = (5860/9060) 100 = 64,7
100,0.

B. Concentraţii raportate la unităţi de volum

1. Concentraţie litrică (c)

Unitatea : grame de componentă A la 1 litru de soluţie.
Simbolul unităţii : g/l. (numeric egal cu kg/m³).

2. Concentraţie molară sau molaritate (C)

Unitatea : moli de componentă A la 1 litru de soluţie.
Simbolul unităţii : mol/l sau M.

Simbolul M se utilizează numai după un număr, de exemplu $1M$, $2M$, $0,5M$, $0,1M$, $0,01M$ etc., soluţia respectivă numindu-se : *molară*, *dublu-molară*, *semi-molară*, *decimolară*, *centi-molară* etc.

Se obişnuieşte să se folosească termenul de soluţie molară, dublu-molară etc. şi pentru soluţiile unor substanţe ce nu formează molecule, de exemplu în cazul electroliţilor cum ar fi $BaCl_2$. In acest caz o soluţie $1M$ conţine într'un litru, un număr de grame egal cu *suma elementelor conţinute în formula* componentei respective, de exemplu pentru $BaCl_2$: 137,36 + (2) (35,46) = 208,28 g. In asemenea cazuri este recomandabil să se indice şi formula care a stat la baza efectuării soluţiei.

3. Normalitate

Mărimea : echivalenţi din componenta A la 1 litru de soluţie.
Simbol : N (se utilizează numai după un număr, de exemplu $1N$, $2N$, $0,5N$ etc., soluţia respectivă numindu-se : *normală*, *dublu-normală*, *semi-normală* etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Soluţiile normale se folosesc mai ales în chimia analitică (v. notele tabelelor IV-6). În cazul când substanţa disolvată poate avea mai mulţi echivalenţi, se va indica reacţia chimică pentru care urmează să fie folosită soluţia.

4. Concentraţie procentuală de volum.

Unitatea: volume din componenta A conţinute în 100 volume de soluţie;

$$\frac{m_A}{m}\,100. \tag{14}$$

Simbol: % vol.

În procente volumetrice se exprimă curent compoziţia amestecurilor gazoase (v. exemplul numeric 4). Mărimea aceasta nu se utilizează decât în cazuri rare pentru soluţii lichide sau solide. Concentraţia alcoolului diluat cu apă (băuturile alcoolice) se exprimă curent în % vol. (v. mai jos la pt. V şi tabelele V-2-f_2, V-2-f_4 şi V-2-f_5).

Dependenţa de temperatură. Din cauza dilataţiei termice a corpilor, toate *concentraţiile raportate la unităţi de volum sunt în funcţie de temperatură*. Deaceea este necesar să se indice, odată cu valorile numerice ale concentraţiilor raportate la unităţi de volum, şi *temperatura* pentru care sunt valabile aceste concentraţii.

Astfel 1000 cm³ dintr'o soluţie molară de hidroxid de sodiu la 10 °C (conţinând 40,000 g NaOH), are la 30 °C volumul de 1005,7 cm³. 1000 cm³ din această soluţie (în vase de sticlă) va conţine numai : 40 000/1005,7 = 39,764 grame NaOH (v. tabela IV-6-a_3).

Pe de altă parte, la disolvarea lichidelor sau solidelor se produce, deobicei, o *contracţie de volum*: volumul soluţiei nu este egal cu suma volumelor componentelor pure. Apoi caracteristicele de dilatare a componentelor nu sunt identice cu ale soluţiei; soluţiile diferitelor substanţe au coeficienţi de dilataţie deosebiţi (din cauza aceasta variaţiile densităţilor cu temperatura Δd din tabelele V-2-a etc., au valori diferite dela o soluţie la alta).

Numai amestecurile de gaze (la presiuni joase şi mijlocii) arată comportarea unei *soluţii ideale*; cu alte cuvinte volumul amestecului este egal cu suma volumelor componentelor. Variaţia temperaturii şi a presiunii produce aceleaşi variaţii relative ale volumelor parţiale ca şi ale volumului total. Deaceea, în analiza gazelor, compoziţia amestecului se exprimă în procente de volum (% vol) şi ea rămâne neschimbată la orice temperatură şi presiune (v. exemplul numeric 4).

Concentraţiile raportate la unităţi de masă sunt independente de temperatură şi de presiune *).

Relaţii de convertire. Pentru a converti unităţile de concentraţie raportate la unităţi de volum, în unităţi de concentraţie raportate la unităţi de masă, *este necesar să se cunoască densitatea soluţiei.*

Pentru a converti unităţile de concentraţie raportate la masă, în unităţi de concentraţie molară, C_A (= moli de A la 1 litru) sunt valabile următoarele ecuaţii (d_t este densitatea soluţiei la temperatura t):

$$C_A = \frac{10\,p_A\,d^t}{M_A}, \tag{15}$$

*) Concentraţiile exprimate în unităţi de masă raportate la unităţi de volum sunt firește și funcţie de presiune. Cum însă lichidele şi solidele sunt puţin compresibile, abaterile nu devin perceptibile decât la presiuni mari şi deaceea nu vor fi discutate aici.

în care p_A reprezintă grame din componenta A în 100 grame soluție, iar M_A este greutatea moleculară a componentei A. La fel:

$$C_A = \frac{1000\ x_A\, dt}{x_A M_A + x_o M_o} \tag{16}$$

în care x_A și x_o sunt fracțiile molare ale componentei A și ale disolvantului, iar M_A și M_o sunt greutățile moleculare corespunzătoare. Ir. sfârșit:

$$C_A = 1000 \left(\frac{C_m\, d^t}{1000 + M_A C_m} \right), \tag{17}$$

în care C_m este molalitatea componentei A (moli de A la 1000 grame de disolvant).

Alte relații de convertire se pot ușor imagina, calculând numărul de moli al componentelor soluției.

Exemplu numeric 3. Compoziția unei soluții lichide. O soluție apoasă, la 20 °C, conținând 230 g clorură de sodiu la 1 l, are densitatea 1,148 g/cm³. Să se calculeze concentrația exprimată în diferite al'e moduri.

Bază de calcul: 1000 cm³ de soluție.
Greutatea totală: (1000) (1,148) = 1148 g
Greutăți moleculare: NaCl, 58,5; H_2O, 18,02.
NaCl prezentă = 230 g sau (230)/(58,5) = 3,93 moli
H_2O prezentă = 1148 — 230 = 918 g sau 918/18,02 = 50,9 moli
număr total de moli = 54,8 moli

a. Compoziție în % greut.:
NaCl: (230/1148)100 = 20,0 %
H_2O: (918/1148)100 = 80,0 %
100,0 %

b. Compoziție în % moli:
NaCl: (3,93/54,8)100 = 7,17 % moli
H_2O: (50,9/54,8)100 = 92,8 % moli
100,0 % moli

c. Compoziție în % atomi:
atom-grame de sodiu = 3,93
atom-grame de clor = 3,93
atom-grame de hidrogen: 2 × 50,9 = 101,8
atom-grame de oxigen = 50,9
atomi-grame, total = 160,6

Na: (3,93/160,6)100 = 2,45 % atomi
Cl: (3,93/160,6)100 = 2,45 % atomi
H: (101,8/160,6)100 = 63,4 % atomi
O: (50,9/160,6)100 = 31,7 % atomi
100,0 % atomi

d. Molalitatea (moli NaCl la 1000 g H_2O):
(3,93) (1000/918) = 4,28.

e. Conținutul (aproximativ) în apă, în % vol.:
(*d* apă pură la 20 °C: 0,998 g/cm³)
volumul apei pure: 918/0,998 = 920 cm
H_2O: (920/1000) 100 = 92,0 % vol.

Scanned with OKEN Scanner

f. Raport de mase:

grame NaCl/grame $H_2O = 230/918 = 0{,}251$.

Exemplu numeric 4. Compoziţia unui amestec de gaze. Un gaz natural are următoarea compoziţie:

metan	83,5 % vol.
etan	12,5 % vol.
azot	4,0 % vol.
	100,0

a. Să se calculeze compoziţia amestecului în % moli. După legea lui Avogadro, pentru gazele ideale, concentraţia exprimată în procente de volum este egală cu concentraţia exprimată în procente de moli. In consecinţă, considerând amestecul de mai sus ca urmând legea gazelor ideale, compoziţia sa va fi:

metan	83,5 % moli
etan	12,5 % moli
azot	4,0 % moli
	100,0

Este evident că fracţia molară a metanului, în acest amestec, este: $83{,}5/100 = 0{,}835$ etc.

b. Să se exprime compoziţia acestui gaz în procente de masă.

Bază de calcul: 100 moli de gaz.

	M:	*Greutate în grame*:		*% greutate*:	
CH_4	16,03	(83,5) (16,03) =	1339	(1339/1827) 100 =	73,3
C_2H_6	30,05	(12,5) (30,05) =	376	(376/1827) 100 =	20,6
N_2	28,02	(4,0) (28,02) =	112	(112/1827) 100 =	6,1
		Total:	1827 g		100,0

c. Să se calculeze greutatea moleculară medie a amestecului gazos. Greutatea moleculară, adică greutatea unui mol = 1827/100 = 18.27.

d. Să se calculeze densitatea, în g/l, a acestui amestec de gaze, în condiţii normale (0 °C, 760 mm Hg).

Se calculează întâi volumul, v în condiţii normale:

$$v = (100)\,(22{,}415) = 2241{,}5 \text{ l};$$
$$d = m/v = 1827/2241{,}5 = 0{,}8151 \text{ g/l}.$$

III. Calculul concentraţiilor la prepararea soluţiilor sau amestecurilor. Soluţii binare

	Dispunem de:		Vrem să obţinem o soluţie:
	o soluţie diluată	o soluţie concentrată	
de concentraţia	p_1	p_2	p_3
în cantitate de	x	y	z

Cantitatea totală de soluție :

$$x + y = z. \tag{18}$$

Substanța disolvată :

$$p_1x + p_2y = p_3z, \tag{19}$$

$$p_1x + p_2y = p_3(x + y), \tag{20}$$

de unde :

$$\frac{x}{y} = \frac{p_2 - p_3}{p_3 - p_1}. \tag{21}$$

Deasemenea :

$$\frac{x}{z} = \frac{p_2 - p_3}{p_2 - p_1}; \qquad \frac{y}{z} = \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}. \tag{22, 23}$$

Formulele de mai sus sunt exact valabile numai pentru cazul când cantitățile de soluție sunt exprimate în grame (kilograme), iar concentrațiile sunt raportate la masa soluției. In cazul concentrațiilor raportate la volum, formulele nu sunt valabile decât atunci când volumele componentelor sunt exact aditive, ceeace deobicei nu se întâmplă la soluțiile apoase și se întâmplă numai rar la soluțiile în disolvanți neapoși. Pentru soluții apoase diluate, ale căror concentrații sunt raportate la volum, formulele se pot folosi cu oarecare aproximație, în condițiile arătate în exemplul numeric 10. Formulele se aplică exact amestecurilor gazoase, în condițiile în care acestea urmează legea gazelor ideale (exemplul numeric 9).

Formulele de mai sus se pot folosi pentru rezolvarea tuturor problemelor în legătură cu prepararea soluțiilor sau amestecurilor binare, cu condiția să se cunoască *patru* din cei șase parametri din tabelă.

Exemplu numeric 5. Diluarea unui acid. Câte kilograme de acid sulfuric de 62,2 % trebue adăugate unei cantități de 1000 kg acid sulfuric de 98 %, pentru a o transforma în acid de 93 %?

Cunoscute : p_1, p_2, p_3 și y ; necunoscute : x și z (ecuația 21)

$$x = \frac{(98 - 93)\,1000}{93 - 62{,}2} = 162{,}3 \text{ kg};$$

$$z = 1162{,}3 \text{ kg}.$$

Exemplu numeric 6. Diluarea unui acid. Câte kg de apă trebue adăugate unei cantități de 800 kg acid sulfuric de 73 %, pentru a o transforma în acid sulfuric de 70 %? Câte kg acid de 70 % rezultă?

Cunoscute : p_1, p_2 $(= 0)$, p_3 și y ; necunoscute : x și z (ecuația 21).

$$x = \frac{(73 - 70)\,800}{70} = 34{,}29 \text{ kg};$$

$$z = 834{,}29 \text{ kg}.$$

Exemplu numeric 7. Prepararea unei cantități date de aliaj. Ce cantități de fontă cu un conținut de 0,1 % carbon, și de fontă cu un conținut de 0,25 % carbon, trebue amestecate pentru a obține 1000 kg de fontă cu un conținut de 0,2 % C?

Cunoscute : p_1, p_2, p_3 și z; necunoscute x și y (ecuațiile 22 și 23).

$$x = \frac{1000\,(0{,}2 - 0{,}1)}{0{,}25 - 0{,}1} = 666{,}7 \text{ kg};$$

$$y = \frac{1000\,(0{,}25 - 0{,}2)}{0{,}25 - 0{,}1} = 333{,}3 \text{ kg}.$$

Exemplu numeric 8. Prepararea unei cantități date de oleum. Ce greutăți de acid sulfuric de 93,05 % H_2SO_4 și de oleum de 25 % SO_3 trebue amestecate spre a obține 1000 grame de oleum de 10,0 % SO_3?

Intâi se reduc concentraţiile la aceeaşi bază, de exemplu la H_2SO_4. Din tabela V-2-a, se vede că oleumul de 25 % SO_3 este echivalent cu un acid sulfuric de 105,62 %, iar cel de 10 %, cu un acid sulfuric de 102,25 %.

Cunoscute : p_1, p_2, p_3, z; necunoscute x şi y (ecuaţiile 22 şi 23).

$$x = \frac{1000\ (105{,}62 - 102{,}25)}{105{,}62 - 93{,}05} = 268{,}1 \text{ g}$$

$$y = \frac{1000\ (102{,}25 - 93{,}05)}{105{,}62 - 93{,}05} = 731{,}9 \text{ g}.$$

La acelaşi rezultat se ajunge reducându-se concentraţiile (cu ajutorul aceloraşi tabele) la bază de SO_3 total. (Conţinutul total de SO_3 este pentru un oleum de 25 % : 86,22 % SO_3 total; pentru un oleum de 10 % : 83,47 %; pentru acidul sulfuric de 93,05 % : 75,96 %).

Exemplu numeric 9. Amestec de gaze ideale. Un gaz de apă cu 42 % vol. oxid de carbon să se aducă, prin amestecare cu hidrogen pur, la compoziţia exactă a unui gaz de sinteză : $CO + 2H_2$. Cât hidrogen trebue să se adauge la 1 m³ din gazul iniţial?

Compoziţia finală de 1 mol CO la 2 moli H_2, corespunde concentraţiei de 1 volum CO la 2 volume H_2, sau 33,3 % vol. CO. Baza de calcul : 1 m³ de gaz iniţial ($y = 1$).

Cunoscute : p_1 ($= 0$), p_2, p_3, y; necunoscută x (ecuaţia 21);

$$x = \frac{42 - 33{,}3}{33{,}3} = 0{,}261 \text{ m}^3 \text{ H}_2;$$

$z = 1{,}261$ m³, gaz de sinteză.

Exemplu numeric 10. Soluţii lichide cu concentraţii raportate la unităţi de volum. Câţi centimetri cubi de apă trebue adăugaţi unui volum de 1000 cm³ dintr'o soluţie 0,1128 N, pentru a obţine o soluţie 0,1000 N?

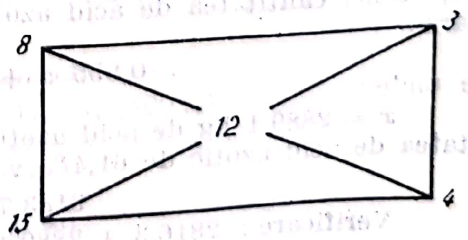
Toate soluţiile decinormale având densitatea practic egală cu 1,000, numerele indicând normalităţi pot fi considerate ca volume şi se poate admite aditivitatea exactă a volumelor :

$$x = \frac{1000\ (0{,}1128 - 0{,}1000)}{0{,}1000 - 0} = 128 \text{ cm}^3.$$

Diluarea trebue să se facă la aceeaşi temperatură la care s'a preparat soluţia titrată (de exemplu la 20°). Când se diluează soluţii mai concentrate, acest mod de calcul simplificat duce la erori considerabile, din cauza contracţiei de volum ce a avut loc la prepararea soluţiei. In cazul unor asemenea soluţii relativ concentrate, nu se pot obţine rezultate exacte decât prin cântărirea soluţiilor.

IV. Prepararea amestecurilor după regula dreptunghiului

Calculele de preparări de soluţii sau amestecuri se pot rezolva cu ajutorul următoarei scheme simple. Se scriu numerele care reprezintă concentraţiile în procente, ale celor două soluţii existente, la cele două colţuri din partea stângă a dreptunghiului (în cazul diluării cu apă, la unul din colţuri se scrie concentraţia zero). Se scrie concentraţia soluţiei dorite în mijlocul dreptunghiului. Se scad acum cifrele de pe diagonale, cea mai mică din cea mai mare, şi se scriu rezultatele în prelungirea diagonalelor respective. Cifrele acestea reprezintă cantităţile de soluţii (dela marginea opusă a aceleiaşi *linii orizontale*) ce trebue luate spre a obţine soluţia de concentraţie

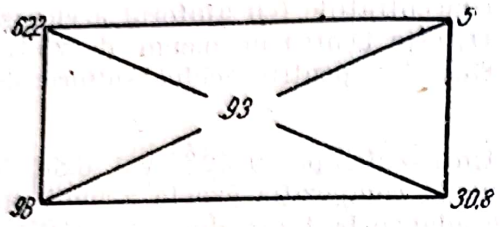


dorită. Suma cifrelor dela colţurile din partea dreaptă a dreptunghiului reprezintă cantitatea de soluţie obţinută. Aşa de exemplu pentru a obţine o soluţie de 12%, prin amestecarea unei soluţii de 8% cu o soluţie de 15%, se vor amesteca 3 părţi (în greutate) din prima cu 4 părţi dintr'a doua, obţinându-se 7 părţi din soluţia dorită.

Se va observa că această regulă nu este decât o reprezentare grafică a ecuaţiei (21). Intr'adevăr, dacă $p_1 = 8$, $p_2 = 15$ şi $p_3 = 12$, atunci:

$$\frac{x}{y} = \frac{p_2 - p_3}{p_3 - p_1} = \frac{3}{4}; \text{ iar } 3 + 4 = z.$$

Exemplu numeric 11. Acelaşi enunţ ca în exemplul numeric 5. Rezultat: Pentru a dilua 30,8 părţi de soluţie de 98% sunt necesare 5 părţi de acid de 62,2%. Pentru a dilua 1000 părţi de acid de 98% vor fi necesare 1000 (5/30,8) = 162,3 părţi.



V. Amestecuri sau soluţii ternare

Se aleg exemple din industria organică, în care se folosesc mult aşa numitele „amestecuri nitrante", soluţii ternare conţinând acid azotic, acid sulfuric şi apă. Din cauza diferenţei de preţ, relativ mare, dintre acidul azotic concentrat şi acidul azotic diluat, se utilizează pe cât posibil cel din urmă. Apoi, pentru economie de acizi, se prepară deobicei amestecurile nitrante pornindu-se dela un „acid rezidual" provenit dintr'o operaţie precedentă. Acest acid rezidual conţine practic tot acidul sulfuric introdus în reacţie, un procent mare de apă provenită în parte din reacţie, şi un anumit procent de acid azotic neintrat în reacţie. Acidul rezidual trebue deci readus la concentraţia necesară fabricaţiei, prin adaus de acid sulfuric (eventual de oleum) şi de acid azotic.

Exemplu numeric 12. Să se pregătească 6000 kg dintr'un amestec nitrant, compus din 46% H_2SO_4, 49% HNO_3 şi 5% H_2O, dispunând de acid sulfuric de 98% şi acid azotic de 61,4 şi de 95,5%.

Amestecul nitrant final conţine:

$6000 \times 0,46 = 2760$ kg acid sulfuric (100%)
$6000 \times 0,49 = 2940$ kg acid azotic (100%)
$6000 \times 0,05 = 300$ kg apă.

Cantitatea necesară de acid sulfuric de 98% va fi:

$$2760/0,98 = 2816,3 \text{ kg.}$$

Cantitatea de acid azotic diluat plus acid azotic concentrat, ce trebue adăugată, va fi:

$$6000 - 2816,3 = 3183,7 \text{ kg.}$$

Dacă se notează cu x, numărul de kg de acid azotic de 95,5% ce trebue adăugat, atunci cantitatea de acid azotic de 61,4% necesară va fi $3183,7 - x$ şi, prin urmare:

$$0,955\ x + 0,614\ (3183,7 - x) = 2940,$$

de unde:

$x = 2889,1$ kg de acid azotic de 95,5% ce trebue introdus în amestec, iar cantitatea de acid azotic de 61,4% va fi:

$$3183,7 - 2889,1 = 294,6 \text{ kg.}$$

Verificare: $2816,3 + 2889,1 + 294,6 = 6000,0$.

Exemplu numeric 13. Să se prepare un amestec nitrant cu compoziţia: 60,0% H_2SO_4; 22,5% HNO_3 şi 17,5% H_2O, pornind dela un acid rezidual cu compoziţia:

Scanned with OKEN Scanner

70,12% H_2SO_4; 2,50% HNO_3; 27,38% H_2O, și dispunând de acid sulfuric de 98% și de acid azotic de 97,5%.

Câte kg de acid rezidual, acid sulfuric și acid azotic sunt necesare pentru a obține 1000 kg de amestec nitrant cu compoziția dată?

Se notează cu x cantitatea de acid rezidual, cu y cantitatea de acid sulfuric de 98% și cu z cantitatea de acid azotic de 97,5%, ce se amestecă spre a obține 1000 kg de amestec nitrant.

Este evident că 1000 kg din amestecul nitrant cerut vor conține: 600 kg H_2SO_4 (de 100%), 225 kg de HNO_3 (100%) și 175 kg de apă.

Făcând bilanțul materialelor se găsește că:

x (0,7012) = kg de H_2SO_4 (de 100%) în acidul rezidual,
y (0,98) = kg de H_2SO_4 (de 100%) adăugate,
x (0,025) = kg de HNO_3 (de 100 %) în acidul rezidual,
z (0,975) = kg de HNO_3 (de 100 %) adăugate,
y (0,02) = kg de apă în H_2SO_4 adăugate,
z (0,025) = kg de apă în HNO_3 adăugate,
x (0,2735) = kg de apă în acidul rezidual.

De aici rezultă că amestecul nitrant conține:

$$x\,(0{,}7012) + y\,(0{,}98) = 600 \text{ kg acid sulfuric (100\%)}, \quad \text{(a)}$$
$$x\,(0{,}025) + z\,(0{,}975) = 225 \text{ kg acid azotic (100\%)}, \quad \text{(b)}$$
$$x\,(0{,}2735) + y\,(0{,}02) + z\,(0{,}025) = 175 \text{ kg apă}, \quad \text{(c)}$$
$$y = (600 - x\ 0{,}7012)/0{,}98 = 612{,}2 - 0{,}7155\ x,$$
$$z = (225 - x\ 0{,}025)/0{,}975 = 230{,}8 - 0{,}02564\ x.$$

Înlocuind aceste două ecuații în ecuația (c) se obține:

$$0{,}2735\ x + 12{,}244 - 0{,}01431 + 5{,}772 - 0{,}000641\ x = 175$$
$$0{,}2586\ x + 18{,}02 = 175;$$
$$x = 607{,}0 \text{ kg acid rezidual.}$$

Înlocuind în ecuația (a) se obține:

$y = 177{,}9$ kg acid sulfuric de 98%.

Înlocuind în ecuația (b) se obține:

$z = 215{,}1$ kg acid azotic de 97,5%.

Verificare: 607,0 + 177,9 + 215,1 = 1000,0.

Exemplu numeric 14, (necesitând utilizare de oleum).

Să se prepare 30 660 kg amestec nitrant de compoziția: 56% HNO_3 (adăugat ca HNO_3 de 94,5%); 41% H_2SO_4 (adăugat ca H_2SO_4 de 98,56% și ca oleum de 20% SO_3 liber) și 3% apă.

Vasul în care se pregătește amestecul mai conține 1302 kg dintr'un amestec nitrant, provenind dela o operație anterioară, și având compoziția: 52% HNO_3, 42,5% H_2SO_4 și 5,5% H_2O.

Rezolvare: Cantitatea finală de amestec se compune din:

(30 660) (0,41) = 12 570,6 kg H_2SO_4 (100%),
(30 660) (0,56) = 17 169,6 kg HNO_3 (100%),
(30 660) (0,03) = 919,8 kg H_2O.

In vasul de amestec se mai găsesc (acizi de 100%):

(1302) (0,425) = 553,4 kg H_2SO_4,
(1302) (0,52) = 677,0 kg HNO_3,
(1302) (0,055) = 71,6 kg H_2O.

Trebue deci să se mai introducă în vas (acizi de 100%):

12 570,6	17 169.6	919,8
553,4	677	71,6
12 017,2 kg H_2SO_4	16 492,6 kg HNO_3	848,2 kg H_2O.

Verificare parțială:

$$12\,017{,}2 + 16\,492{,}6 + 848{,}2 = 30\,660 - 1302 = 29\,358.$$

Dacă acidul sulfuric s'ar introduce sub formă de acid de 98,56%, cantitatea din acest acid ar fi:

$$12\,017{,}2/0{,}9856 = 12\,190 \text{ kg.}$$

Odată cu acest acid s'ar introduce:

$$12\,190 - 12\,017 = 173 \text{ kg apă.}$$

Cantitatea de acid azotic necesară sub formă de acid de 94,5% ar fi:

$$16\,492{,}6/0{,}945 = \mathbf{17\,452} \text{ kg.}$$

Odată cu acest acid s'ar introduce:

$$17\,452 - 16\,492 = 960 \text{ kg apă.}$$

Cantitatea de apă introdusă prin acești acizi este deci prea mare; amestecul nitrant cerut nu se poate face cu ajutorul lor. Una din căile pentru a evita această dificultate este de a folosi un acid azotic mai concentrat.

Concentrația acestuia se poate calcula astfel: cantitatea de apă ce trebue introdusă odată cu acidul azotic este de:

$$848{,}2 - 173 = 675{,}2 \text{ kg.}$$

Concentrația acidului azotic ar trebui deci să fie:

$$16\,492{,}6/(16\,492{,}6 + 675{,}2) = 0{,}9606 \text{ sau } 96{,}06\%.$$

Cum un acid azotic de această concentrație lipsește, rămâne deschisă calea a doua, anume aceea de a consuma excesul de apă (introdus odată cu acidul azotic de 94,5%) prin combinare cu oleum de 20% SO_3 liber. Cantitatea necesară de oleum rezultă din următorul raționament:

Excesul de apă ce trebue consumat este:

$$960 - 848{,}2 = 111{,}8 \text{ kg.}$$

Pentru consumarea acesteia este necesară o cantitate de a kg SO_3 liber de:

$$80(SO_3)/18(H_2O) = a/111{,}8; \quad a = 496{,}9 \text{ kg } SO_3 \text{ liber.}$$

Această cantitate este conținută în b kg oleum de 20% SO_3:

$$496{,}9/20 = b/100; \quad b = \mathbf{2489{,}5} \text{ kg oleum.}$$

Conform tabelei V-2-a$_9$, un oleum de 20% SO_3, corespunde unui acid sulfuric de 104,5%.

Prin adăugarea cantității de 2489,5 kg oleum de 20% SO_3 liber, s'a introdus deci în vasul de amestec o cantitate de:

$$(2489{,}5)\ (104{,}5)/100 = 2601{,}5 \text{ kg } H_2SO_4\ (100\%).$$

Trebue deci să se mai adauge o cantitate de:

$$12\,017{,}2 - 2601{,}5 = 9415{,}7 \text{ kg } H_2SO_4\ (100\%).$$

Această cantitate trebue să fie preparată din x kg acid sulfuric de 98,56% H_2SO_4 și din y kg oleum de 20% (= 104,5% H_2SO_4).

Se procedează la fel ca în exemplul numeric 8 ($z = 9415{,}7$):

$$x = \frac{9415{,}7\,(104{,}5 - 100)}{104{,}5 - 98{,}56} = 7133{,}1 \text{ kg } H_2SO_4\ (98{,}56\,\%);$$

$$y = \frac{9415{,}7\,(100 - 98{,}56)}{104{,}5 - 98{,}56} = 2282{,}5 \text{ kg oleum } (20\,\%\ SO_3).$$

Pentru prepararea amestecului nitrant dorit, se vor introduce deci, peste restul conținut în vasul de amestec:

acid sulfuric de 98,5 %	= 7133,1 kg
oleum de 20 % SO_3: 2489,5 + 2282,5	= 4772,0 kg
acid azotic de 94,5 %	= 17452 kg
Verificare:	29357,1 kg (în loc de 29 358).

VI. Prepararea unor soluții sau amestecuri pe bază de densitate

În cazul amestecurilor de gaze ideale, suma volumelor parțiale ale gazelor componente este egală cu volumul total al gazului (legea lui Amagat) (v. exemplul de calcul 4). Trebue semnalat în mod deosebit faptul că se constată o aditivitate similară și la amestecurile unor gaze puternic comprimate sau chiar ale unor lichide sau solide, care, deși neideale, formează o *soluție ideală*, adică o soluție ale cărei proprietăți fizice (extensive) sunt egale cu sumele proprietăților parțiale respective ale componenților. În consecință, în cazul soluțiilor ideale se pot calcula proprietățile fizice, cum ar fi volumul, refracția moleculară și polarizația dielectrică, pe baza legii aditivității (extinzând în mod adecvat ecuațiile 18 și 19). Substanțele care formează soluții ideale sunt relativ rare. Printre ele se numără hidrocarburile (produsele petrolifere) și unele metale (formând pe tot domeniul de concentrații soluții solide fără eutectice sau combinații intermetalice). În cele ce urmează se redau unele aplicații ale legii aditivității volumelor folosindu-se însă, în locul volumelor, densitățile invers proporționale lor.

Într'adevăr dacă se admite că, pentru un amestec binar:

$$v_1 + v_2 = v_3, \tag{24}$$

(în care v_1 și v_2 sunt volumele celor două componente, iar v_3 este volumul soluției); dacă, pe de altă parte:

$$x + y = z \tag{18}$$

(în care x, y și z sunt greutățile, în grame, ale celor două componente și ale soluției), atunci este evident că:

$$\frac{x}{d_1} + \frac{y}{d_2} = \frac{z}{d_3} \tag{25}$$

fiindcă $v = m/d$ (d_1, d_2 și d_3 fiind densitățile celor două componente și ale soluției).

Combinând (18) cu (25) rezultă:

$$\frac{x}{d_1} + \frac{z - x}{d_2} = \frac{z}{d_3}, \tag{26}$$

de unde: $d_2 d_3 x + d_1 d_3 z - d_1 d_3 x = d_1 d_2 z$,

iar: $$\frac{x}{z} = \frac{d_1(d_2 - d_3)}{d_3(d_2 - d_1)}. \tag{27}$$

In mod similar se deduce :

$$\frac{y}{z} = \frac{d_2(d_1 - d_3)}{d_3(d_1 - d_2)}, \tag{28}$$

şi :

$$d_3 = \frac{(x + y)(d_1 d_2)}{x d_2 + y d_1}. \tag{29}$$

Exemplu numeric 15. Câte grame x de cupru, cu densitate $d_1 = 8{,}9$ şi câte grame y de aur, cu densitatea $d_2 = 19{,}3$ trebue topite împreună spre a obţine $z = 100$ grame, de aliaj cu densitate $d_3 = 14{,}93$. (Problemă analoagă celebrei probleme a coroanei, rezolvată de Arhimede pe altă cale).

Conform ecuaţiei (27) : $x = 25{,}0$ g ; $y = 75{,}0$ g.

Exemplul numeric 16. Ce densitate va avea amestecul obţinut din 50 kg ulei mineral, cu densitatea $d_1 = 0{,}90$ şi 30 kg ulei cu densitatea $d_2 = 0{,}80$.

Conform ecuaţiei (29) : $d_3 = 0{,}86$.

VII. Soluţii de alcool etilic în apă. (Amestecuri cu contracţie de volum).

Concentraţia soluţiilor alcoolice, aşa numita *tărie volumetrică* sau *tărie*, se exprimă în *grade alcoolice* (simbol : °alc).

1 °alc = 1 % vol. = 1 volum alcool la 100 volume soluţie de 15 °C.

Concentraţia exprimată în % vol. serveşte pentru aprecierea tăriei băuturilor alcoolice şi, tot pe baza ei, este livrat alcoolul industrial de către distileriile de alcool *).

Pentru determinarea „tăriei" soluţiilor de alcool diluat se utilizează deobicei *alcoolmetre*. Acestea sunt termoareometre indicând direct gradele alcoolice la 15 °C. Dacă temperatura soluţiei alcoolice este diferită de 15 °C, se determină cu alcoolmetrul „tăria aparentă", la temperatura t şi se reduce aceasta la „tăria adevărată" cu ajutorul tabelei V-2-f$_4$.

Cunoscându-se tăria în grade alcoolice (% volume), se poate afla densitatea (d_{15}^{15}) a soluţiei respective, concentraţia ei în procente de masă (% greutate) şi concentraţia în grame de alcool la 1 l, cu ajutorul tabelei V-2-f$_2$, interpolându-se liniar, dacă este necesar, între valorile acestei tabele.

Dacă nu se dispune de un alcoolmetru, se măsoară densitatea soluţiei alcoolice cu un areometru (cel mai bine cu un termoareometru). Admiţând că acesta a fost

*) Unitatea de măsură folosită în vânzările de alcool este *gradul-litru* (prescurtat : grad-l). Un grad-litru este cantitatea de alcool absolut, în volume, conţinută într'un litru de alcool cu tăria adevărată de 1 grad alcoolic (1 % volume), la 15 °C. Deci 1 grad-l = 10 ml alcool absolut de 15 °C. In consecinţă, 1 l de alcool absolut de 15 °C are 100 grade-l.

O altă unitate de măsură mult folosită este *gradul-decalitru* (prescurtat : grad-dal). 1 grad-dal = 10 grad-l = 100 ml alcool absolut de 15 °C. Un litru de alcool absolut de 15 °C are 10 grade-dal.

Exemplu numeric : a. Câţi litri de alcool de 97,17 grade alcoolice adevărate (concentraţia amestecului azeotropic de 95,57 % greutate, v. tab. VI-7-b$_1$) corespund cantităţii de 1000 grade-l?

Rezultat : (10) (1000)/(97,17) = 102,9 l.

b. Câte grade-dal corespund cantităţii de 100 l alcool de 97,17 grade alcoolice adevărate?

Rezultat : (100) (97,17)/10 = 971,7 grade-dal.

gradat față de apă de 4 °C și indică deci d_4^t și că s'a lucrat la altă temperatură decât 15 °C, de exemplu 20° sau 25 °C, se află d_4^{15} cu ajutorul tabelei V-2-f_3, interpolând, iar trecerea dela d_4^{15} la d_{15}^{15} se face cu ajutorul formulei (10) din notele tabelelor V-1...V-3. Cunoscând d_{15}^{15} se află gradele alcoolice „adevărate" cu ajutorul tabelei V-2-f_2.

Pentru scopuri chimice, este de multe ori necesar să se afle concentrația unei soluții alcoolice în % greutate (grame alcool pur la 100 grame soluție). In acest caz, se determină densitatea soluției alcoolice (d_4^t) cu un areometru și se află concentrația în % greutate cu ajutorul tabelei V-2-f_3.

Tabela V-2-f_4 este extrasă din tabelele oficiale pentru alcool, valabile în momentul de față. Intre cifrele tabelelor de mai sus se interpolează liniar.

In calculele privitoare la determinarea tăriei sau la diluarea unei soluții de alcool în apă, este necesar să se mai țină seama de faptul că la diluarea alcoolului cu apă se produce o contracție de volum. Aceasta este dependentă de concentrație (și de temperatură); cea mai mare contracție de volum se produce atunci când se amestecă 52 volume de alcool cu 48 volume apă obținându-se numai 96,3 volume amestec. In cele ce urmează se arată metodele de calcul pentru evaluarea contracției de volum la soluțiile de alcool etilic. Aceste considerații sunt valabile pentru orice soluții având loc cu contracție de volum. Se discută separat cazul unei soluții a cărei concentrație este exprimată în % greutate și acela al unei concentrații exprimate în % volume.

Concentrația exprimată în % greutate. După cum s'a arătat mai sus (ecuația 24), volumul total, v, al unei soluții ideale este egal cu suma volumelor parțiale ale componentelor, adică, pentru o soluție binară:

$$v_A + v_B = v. \tag{24}$$

Dacă se notează cu φ_A *volumul specific*, adică volumul unui gram $= 1/d_A$ (cm³/g sau l/kg) al componentei A, cu φ_B, volumul specific al componentei B, și cu m_A și m_B cantitățile, în grame, ale celor două componente în soluție, atunci:

$$v_A = \varphi_A m_A \text{ și } v_B = \varphi_B m_B.$$

și

$$\varphi_A m_A + \varphi_B m_B = v, \tag{30}$$

Dacă se notează cu p'_A și p_B fracțiile de masă (m_A/m respectiv m_B/m, v. definiția mai sus) ale celor două componente, atunci:

$$\varphi_A p'_A + \varphi_B p''_B = \varphi, \tag{31}$$

în care φ este volumul specific ($= 1/d$) al soluției. Dacă disolvarea are loc cu contracție de volum, atunci φ (ideal) calculat după ecuația (31) va fi diferit de φ (real) găsit experimental ($1/d$).

Pentru a ilustra cele de mai sus se ia ca exemplu o soluție de 30 % greutate alcool în apă, la 20 °C. Se folosesc densitățile d_4^{20} din tabela V-2-f_3.

$$\varphi_A = 1/0{,}78934 = 1{,}2669 \text{ cm}^3/\text{g};$$
$$\varphi_B = 1/0{,}99823 = 1{,}0018 \text{ cm}^3/\text{g};$$
$$p'_A = 0{,}3; \quad p'_B = 0{,}7.$$

Conform ecuaţiei (31) :

$$\varphi(\text{id}) = (0,3)\,(1,2669) + (0,7)\,(1,0018)$$
$$\varphi(\text{id}) = 0,38007 + 0,70126 = 1,08133 \text{ l/kg.}$$

Pe de altă parte :

$$\varphi(\text{real}) = 1/0,95382 = 1,04842 \text{ l/kg.}$$

Prin urmare contracţia de volum care se produce când se prepară 1 kg de soluţie de 30 % greutate, pornind dela alcool absolut şi apă :

$$\Delta\varphi = 1,08133 - 1,04842 = 0,03291 \text{ l/kg.}$$

Pentru 1 l de soluţie, contracţia de volum va fi :

$$\Delta v = 0,03291/1,08133 = 0,030434 \text{ l.}$$

Cu ajutorul acestei valori se poate uşor calcula diluţia alcoolului (calcul analog cu cel de mai jos pentru concentraţii raportate la volum).

Concentraţii exprimate în % volume. In mod similar se poate calcula contracţia de volum (aproximativă) a unei soluţii de 30 % volume alcool etilic în apă, la 20 °C. Admiţând că această soluţie este ideală, greutatea unui litru ar fi egală cu suma greutăţilor parţiale a alcoolului şi a apei (acestea fiind egale cu fracţiile de volum × densităţile, d_4^{20}; ultimele din tabela V-2-f_3) :

$$(0,3)\,(0,78934) = 0,236802 \text{ kg}$$
$$(0,7)\,(0,99823) = 0,698761 \text{ kg}$$
$$0,935563 \text{ kg.}$$

1 kg din această soluţie ar avea deci volumul (φ ideal) :

$$\varphi(\text{id}) = 1/0,935563 = 1,06887 \text{ l.}$$

Densitatea alcoolului de 30 % volume, este, conform tabelei V-2-f_2 (interpolare) :

$$d_{15}^{15} = 0,96557,$$

iar, (folosind ecuaţia 10 din notele la tabelele V-1...V-3 şi tabela V-1-a_3) :

$$d_4^{15} = (0,96557)\,(0,999126) = 0,96473.$$

Din tabela V-2-f_3, se găseşte (prin interpolare), corespunzând acestei densităţi :

$$d_4^{20} = 0,96221.$$

Volumul specific real este :

$$\varphi(\text{real}) = 1/0,96221 = 1,03917 \text{ l.}$$

Contracţia de volum ce se produce când se prepară 1 kg de soluţie este deci

$$\Delta\varphi = 1,06887 - 1,03917 = 0,02970 \text{ l,}$$

iar contracţia de volum ce se produce când se prepară 1 l de soluţie este :

$$\Delta v = 0,02970/1,06887 = 0,02779 \text{ l.}$$

Pentru a calcula volumul de apă, x, în litri, ce trebue adăugat unui litru de alcool absolut pentru a obţine o soluţie de 30 % vol. se consideră, în primă aproximaţie, soluţia ca fiind ideală, şi se aplică ecuaţia (21) :

$$x = \frac{100 - 30}{30} = 2,333.$$

Ar trebui să rezulte:

$$1 + 2{,}333 = 3{,}333 \text{ l soluție.}$$

(Cum această soluție conține (1/3,333), litri alcool la 1 litru, concentrația ei este 30% volume).

In realitate se produce o contracție de volum:

$$\Delta v = (3{,}333)\,(0{,}02779) = 0{,}093 \text{ l.}$$

Volumul de apă care trebue adăugat unui litru de alcool pentru ca volumul final să fie de 3,333 l, va fi deci de:

$$2{,}333 + 0{,}093 = 2{,}426 \text{ l.}$$

In practică nu se diluează însă alcool absolut, ci alcool mai diluat, de exemplu alcool de 95% vol. In cazul acesta, dacă soluția ar fi ideală, ar trebui să se adauge unui litru de alcool de 95% vol., pentru a obține alcool de 30% vol. volumul:

$$x = \frac{95 - 30}{30} = \frac{65}{30} = 2{,}167 \text{ l apă,}$$

și ar trebui să rezulte 3,167 litri alcool de 30% vol. Contracția de volum totală ar fi, potrivit raționamentului de mai sus:

$$(3{,}167)\,(0{,}0278) = 0{,}038 \text{ l.}$$

Valoarea astfel aflată este însă prea mare, căci și la prepararea (ipotetică) a alcoolului de 95% volume, din alcool absolut și apă, s'a adăugat o cantitate de apă mai mare decât corespundea celei calculate pe baza legii soluțiilor ideale; plusul de apă adăugat la prima diluare (dela 100% la 95%) trebue deci scăzut din cel ce urmează să se adauge la cea de a doua diluare (dela 95% la 30%).

Calculând în mod analog celui de mai sus, contracția de volum care are loc la formarea alcoolului de 95% vol., se găsește:

$$\Delta\varphi = 0{,}0170,$$

iar:

$$\Delta v = 0{,}0136.$$

Așa dar pentru a se obține 1 l alcool de 95% volume, trebue să se amestece 0,950 l alcool absolut cu 0,050 + 0,0136 = 0,0636 l apă. (Pentru a dilua un litru de alcool absolut, aducându-l la 95% volume, trebue să i se adauge: 0,0526 + 0,0143 = = 0,0669 l apă).

Potrivit celor de mai sus, contracția de volum la diluarea unui litru de alcool de 95% volume pentru a obține alcool de 30% volume, va fi de:

$$0{,}038 - 0{,}0136 = 0{,}074 \text{ l,}$$

iar cantitatea de apă ce trebue adăugată va fi de:

$$2{,}167 + 0{,}074 = 2{,}241 \text{ l.}$$

Pentru a evita asemenea calcule lungi, sunt redate, în tabelele V-2-f_5, cantitățile de apă necesare pentru diluarea alcoolului la diverse concentrații dorite.

SECȚIUNEA VI

CALDURĂ, TERMOCHIMIE ȘI TERMODINAMICĂ

Cuprins **Pag.**

VI-1. Date ajutătoare pentru termometrie 1251
VI-1-a. Temperaturi fixe pentru etalonarea termometrelor 1251
VI-1-b. Corecția citirii termometrelor pentru partea neîncălzită a coloanei capilare de mercur 1252
VI-1-c. Termoelemente 1253
VI-1-d. Temperaturi de înmuiere ale conurilor pirometrice (conuri Seger) pentru determinarea refractarității materialelor ceramice . . . 1256
VI-2. Relații presiune-volum-temperatură la gaze și vapori 1257
VI-2-a. Reducerea prin calcul a volumului aerului umed la condiții normale 1257
VI-2-b. Factori de compresibilitate, f_0 (pentru limita $p = 0$) și volume molare ale câtorva gaze (la 0 °C și 1 atm) 1260
VI-2-c. Factori de compresibilitate, $f = pV$ (în raport cu volumul molar la 0 °C și 1 atm $V = 1$) 1260
VI-2-d. Constante critice 1268
VI-2-e. Constante van der Waals 1278
VI-2-f. Constantele ecuației de stare exactă 1281
VI-2-g. Efectul Joule-Thomson 1282
VI-2-h. Coeficienți de dilatație termică ai gazelor, sub presiune constantă 1283
VI-2-i. Coeficienți de creștere de presiune ai gazelor sub volum constant 1284
VI-3. Coeficienți de dilatație termică și compresibilitate la solide și lichide. . 1296
VI-3-a. Coeficienți de dilatație termică liniară, α. Solide 1296
VI-3-b. Ecuații ale dilatației liniare a solidelor 1303
VI-3-c. Coeficienți, β, și ecuații de dilatație termică cubică 1303
VI-3-d. Coeficienți de compresibilitate, β_p, ai apei la diferite presiuni și temperaturi. 1305
VI-3-e. Densități (ρ), coeficienți de dilatație termică cubică (β_t) și coeficienți de compresibilitate (β_p) ai unor lichide pure, la 18 °C . 1305
VI-4. Puncte de topire 1308
VI-4-a. Punctul de topire al gheței, variația cu presiunea 1308
VI-4-b. Puncte de topire ale unor aliaje 1309
VI-4-c. Temperaturi de topire și transformare ale unor sisteme binare de substanțe anorganice 1310
VI-4-d. Puncte de topire ale unor materiale refractare 1316
VI-4-e. Variații de volum la topire 1317
VI-4-f. Aprecierea purității substanțelor cu ajutorul punctelor de topire 1318

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

VI-4-g. Evaluarea punctului de topire al termenilor superiori ai unor serii homologe de substanţe organice cu catene normale . . 1321
VI-4-h. Evaluarea punctului de topire al parafinelor normale superioare. 1321
VI-5. Puncte de fierbere şi presiuni de vapori 1322
VI-5-a. Presiuni de vapori ale unor substanţe anorganice. Presiuni joase. 1322
VI-5-b. Presiuni de vapori ale unor substanţe anorganice. Presiuni înalte 1332
VI-5-c. Presiuni de vapori ale unor substanţe organice. Presiuni joase. 1334
VI-5-d. Presiuni de vapori ale unor substanţe organice. Presiuni înalte. 1348
VI-5-e. Presiuni de vapori. Tabele speciale 1351
VI-5-f. Presiuni de vapori ale unor elemente. Tabele speciale 1358
VI-5-g. Presiuni de vapori ale unor combinaţii anorganice. Tabele speciale 1359
VI-5-h. Presiuni de vapori ale unor combinaţii organice. Tabele speciale. 1362
VI-5-i. Ecuaţii de presiuni de vapori pentru unele hidrocarburi . . . 1367
VI-5-j. Nomograma ecuaţiei presiunii de vapori 1369
VI-5-k. Tabelă ajutătoare pentru evaluarea presiunilor de vapori şi a punctelor de fierbere ale unor substanţe organice 1370
VI-5-l. Puncte de fierbere la presiune constantă şi compoziţii de echilibru ale unor amestecuri binare 1370
VI-5-m. Presiuni de vapori ale unor sisteme binare 1376
VI-6. Depresiuni şi creşteri ale punctelor de solidificare şi de fierbere ale unor soluţii. Presiuni osmotice. 1398
VI-6-a. Depresiunea moleculară a punctului de solidificare 1398
VI-6-b. Depresiunea punctului de solidificare la soluţii apoase 1401
VI-6-c. Creşterea moleculară a punctului de fierbere 1405
VI-6-d. Presiuni osmotice, în atm, ale unor soluţii apoase în funcţie de concentraţie şi temperatură 1407
VI-7. Amestecuri şi sole răcitoare. Amestecuri azeotropice. 1411
VI-7-a. Amestecuri răcitoare 1411
VI-7-b. Amestecuri azeotropice 1414
VI-8. Capacităţi calorice 1426
VI-8-a. Capacităţi calorice, c_p, şi capacităţi calorice medii, c_m, ale elementelor în fază solidă şi lichidă. 1426
VI-8-b. Capacităţi calorice molare (călduri molare), ale elementelor şi ale unor combinaţii anorganice. 1435
VI-8-c. Capacităţi calorice molare (călduri molare), ale unor combinaţii organice 1454
VI-8-d. Capacităţi calorice ale apei 1466
VI-8-e. Proprietăţi termodinamice ale apei şi ale aburului 1468
VI-8-f. Capacităţi calorice ale aerului la presiuni înalte, în cal/g. °C . 1472
VI-8-g. Capacităţi calorice molare ale unor gaze. 1472
VI-8-h. Capacităţi calorice ale unor substanţe şi materiale cu importanţă tehnică, solide, în kcal/kg·°C. 1474
VI-8-i. Capacitatea calorică, C_p, şi entalpia, ΔH, a ferului, între 273° şi 2200 °K 1476
VI-8-j. Capacitatea calorică medie, c_m, şi entalpia, $\Delta H\,[= c_m\ (t - t_0)]$, a ferului, între $t_0 = 0$ °C şi $t = 100 \ldots 1700$ °C. 1477
VI-8-k. Călduri specifice ale unor soluţii apoase 1478
VI-9. Călduri latente de topire, vaporizare şi transformare polimorfă. 1481
VI-9-a. Călduri latente de topire şi de vaporizare ale elementelor . . . 1481
VI-9-b. Călduri latente de vaporizare ale unor combinaţii 1483
VI-9-c. Călduri latente de vaporizare ale unor substanţe organice . . 1485

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

VI-9-d. Călduri de transformare polimorfă ale unor substanţe solide anorganice şi organice 1487
Note la tabelele VI-9 şi parţial la tabelele VI-10). Călduri. latente . 1492
VI-10. Proprietăţi termod nam ce ale substanţelor pure 1497
VI-10-a. Proprietăţi termodinamice ale substanţelor anorganice. Călduri de formare, entropii molare, energii libere de formare, călduri latente de topire, călduri latente de vaporizare, călduri de disolvare 1497
VI-10-b. Proprietăţi termodinamice ale substanţelor organice. Călduri de formare, entropii molare, energii libere de formare, călduri de ardere, călduri latente de topire, călduri latente de vaporizare . 1558
1580
VI-11. Proprietăţ termod nam ce (completări la tabelele VI-10) 1580
VI-11-a. Călduri de formare ale unor combinaţii ale metalelor 1585
VI-11-b. Călduri de reacţie ale unor substanţe organice 1593
VI-11-c. Călduri de neutralizare 1595
VI-11-d. Proprietăţi termodinamice ale ionilor, la 25 °C, în soluţie de diluţie infinită 1598
VI-11-e. Călduri de hidratare 1603
VI-11-f. Călduri de d.so vare 1611
VI-11-g. Ecuaţii generale pentru unele funcţiuni termodinamice 1612
VI-11-h. Ech libre chimice 16 1
VI-12. Indicaţi pentru ut.l zarea, în calcule, a tabelelor VI-8, VI-9, VI-10 şi VI-11 1674
VI-13. Conduct b l tate calorică. D fuzivitate termică 1674
VI-13-a. Coeficienţi de conductibilitate calorică 1692
VI-13-b. Coeficienţi de difuzivitate termică 1692

Scanned with OKEN Scanner

VI. CĂLDURĂ, TERMOCHIMIE ŞI TERMODINAMICĂ

VI-1. DATE AJUTĂTOARE PENTRU TERMOMETRIE

VI-1-a. Temperaturi fixe pentru etalonarea termometrelor

Corecţiile pentru presiune sunt indicate prin ecuaţii în care p reprezintă presiunea în mm Hg, iar t punctul de fierbere la presiunea normală. Datele însemnate cu * sunt recomandate în mod special pentru etalonarea termometrelor standard.

Substanţă	Punct de:	Temperatură (scara termodinamică) °C	Condiţii sau corecţii
Hidrogen	fierbere	−252,75	$+0.0044\ (p - 760)$
Azot	pres. de vap	−195,80	$+0,0109\ (p - 760)$
* Oxigen	pres. de vap	−183,00	$+0,0126\ (p - 760) - 0,0000065\ (p - 760)^2$
iso-Pentan	topire	−159,6	
Metil-ciclohexan	topire	−126,3	
Eter	top. sau cong	−116,3	
Sulfură de carbon	topire	−111,6	
Toluen	topire	−95,1	
Acetat de etil	topire	−83,6	
Bioxid de carbon	pres. de vap.	−78,51	$+0,01595\ (p - 760) - 0,000011\ (p - 760)^2$
Cloroform	topire	−63,5	
Clor-benzen	topire	−45,2	
* Mercur	topire	−38,87	
Tetraclorură de carbon	topire	−22,9	
* Ghiaţă	topire	0,000	
Sulfat de sodiu	pt. de transf.	32,384	
Alcool etilic	fierbere	78,26	76 cm; variaţie 0,34° pe cm
Benzen	fierbere	80,0	76 cm; variaţie 0,43° pe cm
* Apă	fierbere	100,000	$+0,0367\ (p - 760) - 0,000023\ (p - 760)^2$
Clor-benzen	fierbere	132,0	76 cm; variaţie 0,50° pe cm
m-Xilen	fierbere	138,8	76 cm; variaţie 0,50° pe cm
Anilină	fierbere	184,51	76 cm; variaţie 0,51° pe cm
o-Toluidină	fierbere	199,7	76 cm; variaţie 0,58° pe cm
Naftalină	condensare	217,96	$+0,2075\ (t + 273,1) \log_{10} (p/760)$
Staniu	solidificare	231,85	
Difenil-amină	fierbere	302,0	
Benzofenonă	condensare	305,9	$+0,194\ (t + 273,1) \log_{10} (p/760)$
Cadmiu	solidificare	320,9	
Plumb	solidificare	327,4	

Scanned with OKEN Scanner

VI-1-a (continuare)

Substanţă	Punct de :	Temperatură (scara termodinamică) °C	Condiţii sau corecţii
Mercur	fierbere	356,9	
Potasiu, bicromat	topire	397,5	
Zinc	solidificare	419,45	
* Sulf	condensare	444,60	$+0{,}0909\,(p-760)-0{,}000048\,(p-760)^2$
Potasiu, sulfat	inversiune	583,0	
* Antimoniu	solidificare	630,5	Aproximativ. A fi determinat cu termometrul cu rezistenţă
30,5 NaCl + 69,5 Na_2SO_4	topire	637,0	
Aluminiu (99,85 %)	solidificare	658,9	
Potasiu, clorură	topire	770,3	
Sodiu, clorură	topire	800,4	
Sodiu, sulfat	topire	884,7	
* Argint	solidificare	960,5	(atmosferă red.)
* Aur	solidificare	1063,0	
Potasiu, sulfat	topire	1069,1	
Cupru	solidificare	1083,0	(atmosferă red.)
Litiu, metasilicat	topire	1202,0	
Diopsidă	topire	1395,0	
Nichel	topire ori solidificare	1452,0	
Paladiu	solidificare	1555,0±2	
Anortită	topire	1555,0	
Platină	topire	1755,0±6	
Alumină	topire	2000,0	
Wolfram	topire	3370,0±30	

VI-1-b. Corecţia citirii termometrelor pentru partea neîncălzită a coloanei capilare de mercur

n °C \ t_1-t_2 °C	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
20	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9
40	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9
60	0,4	0,6	0,8	1,0	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7	2,8
80		0,8	1,1	1,3	1,5	1,8	2,0	2,3	2,5	2,8	3,0	3,3	3,5	3,8
100			1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,2	3,5	3,8	4,1	4,4	4,7
120				1,9	2,3	2,7	3,0	3,4	3,8	4,2	4,5	4,9	5,3	5,7
140					2,7	3,1	3,5	4,0	4,4	4,9	5,3	5,7	6,2	6,6
160						3,5	4,0	4,5	5,1	5,6	6,1	6,6	7,1	7,6
180							4,5	5,1	5,7	6,3	6,8	7,4	8,0	8,5
200								5,7	6,3	6,9	7,6	8,2	8,8	9,5
220									6,9	7,6	8,3	9,0	9,7	10,4
240										8,3	9,1	9,9	10,6	11,4
260											9,9	10,7	11,5	12,3
280												11,5	12,4	13,3
300													13,3	14,2
320														15,2

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabela VI-1-b. Pentru etalonarea termometrelor cu lichid, se introduce termometrul întreg în baia de temperatură constantă. (Numai unele termometre mari, industriale, se etalonează introducându-se numai rezervorul de mercur în baie şi lăsându-se scara termometrică şi coloana de mercur corespunzătoare afară din băi.) Dacă un termometru etalonat în întregime, într'o baie de temperatură constantă, este utilizat pentru măsurarea temperaturii unui spaţiu încălzit, în aşa mod încât numai rezervorul se află în baie, iar o parte din scară se află în afară, atunci temperatura citită este mai joasă decât cea reală (în cazul când spaţiul exterior este mai rece decât spaţiul măsurat; în caz contrar temperatura citită este mai ridicată decât cea reală). Dacă temperatura aparentă citită la termometru este t_1 şi scara termometrului iese cu n grade din spaţiul a cărui temperatură se măsoară, iar temperatura spaţiului exterior (măsurată cu un termometru ajutător aşezat lângă scara termometrului, la mijlocul părţii neîncălzite a coloanei de mercur) este t_2 grade, atunci corecţia ce trebue adusă temperaturii citite este de:

$$k = n(t_1 - t_2)\ \alpha \text{ grade.}$$

Coeficientul α este coeficientul de dilataţie aparentă al mercurului în sticlă. El variază cu natura sticlei şi anume pentru:

sticlă Jena 16III	$\alpha = 0{,}000158$	(= circa 1 : 6300)
„ Jena 59III	$\alpha = 0{,}000164$	(= circa 1 : 6100)
„ Jena 1565III	$\alpha = 0{,}000172$	(= circa 1 : 5800)
Sticlă de cuarţ	$\alpha = 0{,}000180$	(= circa 1 : 5600).

In cazul unei sticle necunoscute se va calcula cu coeficientul $\alpha = 0{,}00016$ (= 1 : 6000). Când lichidul termometric este pentan, alcool sau toluen, coeficientul $\alpha = 0{,}00125$ (= 1 : 800).

Tabela de mai sus redă corecţiile termometrice pentru un termometru de sticlă Jena 59III, de tip uzual cu scară interioară. Pentru termometrele baghetă corecţiile sunt aceleaşi ca acelea din tabelă, pentru valorile mici ale lui n şi $t_1 - t_2$, constatându-se abateri de 3...5% în plus faţă de cifrele tabelei, numai pentru valorile mari.

VI-1-c. Termoelemente

Se indică forţa electromotoare, f.e.m., în milivolţi, mV, la marginile sârmelor, când una din suduri se află la temperatura t, iar cealaltă la 0 °C. In redactarea următoarelor tabele curentul curge, la sudura caldă, dela metalul numit întâi la cel menţionat în rândul al doilea; semnul minus indică sensul contrar al curentului.

VI-1-c_1. Forţa electromotoare a platinei faţă de unele metale

Tabela indică forţa electromotoare, în mV, pentru o diferenţă de temperatură de 100 °C

Metal	mV	Metal	mV	Metal	mV
Siliciu	45	Rodiu	0,65	Grafit	0,2
Antimoniu	4,7	Iridiu	0,65	Mercur	0
Fer	1,8	Manganin	0,6	Platină	0
Molibden	1,2	Tantal	0,5	Sodiu	—0,2
Cadmiu	0,9	Cesiu	0,5	Paladiu	—0,3
Wolfram	0,8	Staniu	0,45	Potasiu	—0,9
Cupru	0,75	Plumb	0,45	Nichel	—1,5
Aur	0,7	Magneziu	0,4	Cobalt	—1,6
Argint	0,7	Aluminiu	0,4	Constantan	—3,4
Zinc	0,7	Cărbune	0,3	Bismut	—7

VI-1-e_1. Forța electromotoare, în mV, a câtorva termoelemente uzuale

Temp. °C	Constantan/ Fer	Constantan/ Cupru	Constantan/ Argint	Constantan/ Cromnichel	Nichel/ Cromnichel	Nichel/ Cărbune	Pt/ Pt+10%Rh	Wolfram/ Molibden
—200	—8,27	—5,54	—	—	—	—	—	—
—180	—7,75	—5,20	—	—	—	—	—	—
—100	—4,82	—3,35	—	—	—	—	—	—
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—
100	5,40	4,28	4,12	5,62	3,85	1,8	0,64	—
200	10,99	9,29	8,84	11,08	8,02	4,2	1,42	—0,70
300	16,56	14,86	14,10	19,09	11,97	6,5	2,29	—
400	22,07	20,87	19,77	26,48	15,26	8,4	3,21	—1,34
500	27,58	—	25,79	34,18	18,42	10,3	4,17	—
600	33,27	—	32,15	41,95	21,74	12,5	5,18	—1,54
700	39,30	—	—	50,02	25,32	15,3	6,23	—
800	45,72	—	—	57,94	28,86	18,3	7,31	—1,40
900	52,29	—	—	65,76	32,47	21,8	8,43	—
1000	58,22	—	—	—	36,04	25,7	9,56	—1,0
1100	—	—	—	—	39,73	29,9	10,72	—
1200	—	—	—	—	—	34,4	11,89	+0,2
1300	—	—	—	—	—	—	13,07	+0,3
1400	—	—	—	—	—	—	14,26	+0,8
1500	—	—	—	—	—	—	15,45	+1,5
1600	—	—	—	—	—	—	16,63	+2,1
1700	—	—	—	—	—	—	—	+2,86
1800	—	—	—	—	—	—	—	+3,0

VI-1-e_3. Forța electromotoare, în mV, a termoelementului de platină—platin (90 %) - rodiu (10 %)

Grade C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0	0,06	0,11	0,17	0,24	0,30	0,36	0,43	0,50	0,57
100°	0,64	0,72	0,79	0,87	0,95	1,02	1,10	1,18	1,26	1,35
200°	1,43	1,52	1,60	1,69	1,78	1,86	1,95	2,04	2,13	2,22
300°	2,31	2,40	2,50	2,59	2,68	2,77	2,87	2,96	3,05	3,15
400°	3,24	3,34	3,44	3,53	3,63	3,73	3,82	3,92	4,02	4,12
500°	4,22	4,31	4,41	4,51	4,61	4,71	4,82	4,92	5,02	5,12
600°	5,22	5,32	5,43	5,53	5,63	5,74	5,84	5,94	6,02	6,16
700°	6,26	6,37	6,47	6,58	6,68	6,79	6,89	7,01	7,11	7,22
800°	7,33	7,44	7,55	7,66	7,77	7,88	7,99	8,10	8,21	8,32
900°	8,43	8,54	8,66	8,77	8,89	9,00	9,11	9,22	9,34	9,46
1000°	9,57	9,68	9,80	9,92	10,03	10,15	10,27	10,38	10,50	10,62
1100°	10,74	10,86	10,98	11,10	11,21	11,33	11,45	11,57	11,69	11,81
1200°	11,93	12,05	12,17	12,29	12,41	12,53	12,65	12,77	12,89	13,01
1300°	13,13	13,25	13,37	13,49	13,61	13,73	13,85	13,97	14,09	14,21
1400°	14,33	14,45	14,58	14,70	14,82	14,94	15,06	15,19	15,31	15,43
1500°	15,55	15,67	15,79	15,91	16,03	16,15	16,27	16,39	16,51	16,63
1600°	16,75	16,87	16,99	17,11	17,23	17,35	17,47	17,59	17,71	17,83
1700°	17,95	18,07	18,19	18,31	18,43	18,55				

Scanned with OKEN Scanner

VI-1-c_4. Forța electromotoare, în mV, a termoelementului de fier-constantan

Grade C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
—200°	—8,27									
—100°	—4,82	—5,25	—5,66	—6,06	—6,44	—6,80	—7,14	—7,46	—7,75	—8,02
0°	0,00	—0,52	—1,03	—1,53	—2,03	—2,52	—3,00	—3,47	—3,93	—4,38
0°	0,00	0,52	1,05	1,58	2,12	2,66	3,20	3,75	4,30	4,85
100°	5,40	5,95	6,51	7,07	7,63	8,19	8,75	9,31	9,87	10,43
200°	10,99	11,56	12,12	12,68	13,23	13,79	14,35	14,90	15,46	16,01
300°	16,56	17,12	17,67	18,22	18,77	19,32	19,87	20,42	20,97	21,52
400°	22,07	22,62	23,17	23,72	24,27	24,82	25,37	25,92	26,47	27,03
500°	27,58	28,14	28,70	29,26	29,82	30,39	30,96	31,53	32,11	32,69
600°	33,27	33,86	34,45	35,04	35,64	36,24	36,84	37,45	38,06	38,68
700°	39,30	39,93	40,56	41,19	41,83	42,48	43,12	43,77	44,42	45,07
800°	45,72	46,37	47,03	47,69	48,34	49,00	49,66	50,32	50,97	51,63
900°	52,29	52,88	53,47	54,06	54,65	55,25	55,84	56,43	57,03	57,63
1000°	58,22									

VI-1-c_5. Variația forței electromotoare cu temperatura pentru unele termoelemente uzuale

Forța electromotoare a termoelementelor uzuale variază cu temperatura după formula :

$$E = a\left(\frac{t}{100}\right) + b\left(\frac{t}{100}\right)^2 + c\left(\frac{t}{100}\right)^3,$$

în care E = forța electromotoare, în mV;
t = temperatura, în °C;
a, b, c = constantele din tabela de mai jos.

Termoelement	a	b	c	Interval de temperatură
Platină — platin-rodiu	0,648	0,0422	—0,0011	300...1600°
Constantan — cupru	3,60	0,444	—0,023	—185...500°
Constantan — argint	3,38	0,348	—0,015	0...600°
Constantan — fer	4,65	0,374	—0,049	—185...600°
Nichel — cromnichel	3,08	0 0	+0 004	0...1000°

Pentru a calcula temperatura din forța electromotoare măsurată, se poate utiliza seria inversată :

$$\frac{t}{100} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3,$$

folosindu-se pentru aceleași intervale de temperatură următorii factori :

VI-2-c (continuare)

Metan

atm \ t	0°	25°	50°	100°	150°	200 °C
300	0,889	1,006	1,129	1,379	1,623	1,853
400	1,049	1,150	1,261	1,493	1,727	1,959
500	1,209	1,306	1,411	1,628	1,854	2,080
600	1,371	1,466	1,565	1,773	1,994	2,213
800	1,689	1,780	1,878	2,074	1,283	2,495
1000	2,000	2,089	2,185	2,376	2,580	2,786

Etan

atm \ t	25°	50°	100°	150°	200°	250 °C
0	1,1044	1,1970	1,3822	1,5674	1,7526	1,9378
10	1,012	1,118	1,325	1,524	1,713	1,911
20	0,909	1,040	1,269	1,482	1,682	1,885
30	0,784	0,950	1,214	1,444	1,656	1,864
40	0,586	0,848	1,158	1,406	1,633	1,843
60		0,557	1,040	1,334	1,583	1,809
80			0,926	1,267	1,541	1,782
100				1,209	1,505	1,760
120				1,166	1,477	1,744
160					1,448	1,730
200						1,741

Etilenă

atm \ t	0°	20°	40°	60°	80°	100°	137,5°	198,5 °C
0	1,0073	1,081	1,155	1,229	1,302	1,376	1,514	1,739
50	0,176	0,629	0,814	0,954	1,077	1,192	1,374	1,652
100	0 310	0,360	0,470	0,668	0,846	1,005	1,247	1,580
150	0,441	0,485	0,550	0,649	0,776	0,924	1,178	1,540
200	0,565	0,610	0,669	0,744	0,838	0,946	1,174	1,537
300	0,806	0,852	0,908	0,972	1,048	1,133	1,310	1,628
400	1,036	1,084	1,140	1,202	1,272	1,356	1,510	1,790
600	1,472	1,525	1,586	1,652	1,722	1,795	1,938	2,191
800	1,888	1,946	2,010	2,078	2,150	2,224	2,368	2,606
1000	2,289	2,354	2,422	2,493	2,566	2,642	2,798	

Acetilenă

atm	*pv* la 0 °C	*pv* la 25 °C	atm	*pv* la 0 °C	*pv* la 25 °C
0,5	1,0058	1,0989	6,0	0,9530	1,0531
1,0	1,0000	1,0937	8,0	0,9360	1,0385
2,0	0,9891	1,0841	10,0	0,9194	1,0255
4,0	0,9708	1,0684	12,0	0,9026	1,0139

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-d. Constante critice

În tabelă se indică temperatura critică în °C, presiunea critică în atmosfere și densitatea critică în g/cm³.

Substanță	Formulă	Temp. critică °C	Presiune critică atm	Densitate critică g/cm³
Acetaldehidă	CH_3CHO	188	—	—
Acetat de *iso*-amil	$CH_3CO_2C_5H_{11}$	326	—	—
Acetat de *n*-butil	$CH_3CO_2C_4H_9$	306	—	—
Acetat de *iso*-butil	$CH_3CO_2C_4H_9$	288	31	0,281
Acetat de etil	$CH_3CO_2C_2H_5$	250,1	37,8	0,308
Acetat de metil	$CH_3CO_2CH_3$	233,7	46,3	0,325
Acetat de propil	$CH_3CO_2C_3H_7$	276,2	32,9	0,296
Acetic, acid	CH_3CO_2H	321,6	57,2	0,351
Acetică, anhidridă	$(CH_3CO)_2O$	296	46	—
Acetilenă	C_2H_2	36	62	0,231
Acetonă	$(CH_3)_2CO$	235,0	47	0,268
Acetonitril	CH_3CN	274,7	47,7	0,240
Aer	—	—140,7	37,2	0,35 0.31
Alilic, alcool	C_3H_5OH	272	—	—
Alilenă	CH_3CCH	128	—	—
iso-Amilic, alcool	$C_5H_{11}OH$	307	—	—
tert.-Amilic, alcool	$C_5H_{11}OH$	272	—	—
iso-Amil-mercaptan	$C_5H_{11}SH$	321	—	—
Amoniac	NH_3	132,7	111,5	0,235
Anilină	$C_6H_5NH_2$	426	52,4	—
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	369	41,3	—
Apă	H_2O	374,0	217,72	0,4
Argon	Ar	—122	48	0,531
Azot	N_2	—147,1	33,6	0,3110
Benzen	C_6H_6	288,5	47,7	0,304
Benzonitril	C_6H_5CN	426	41,6	—
Brom	Br_2	302	—	—
Brom-benzen	C_6H_5Br	397	44,6	0,486
Bromhidric, acid	HBr	90	84	—
Bromură de etil	C_2H_5Br	231	—	0,513
n-Butan	C_4H_{10}	153	36	—
iso-Butan	C_4H_{10}	134	37	—
n-Butilic, alcool	C_4H_9OH	287	48,4	—
iso-Butilic, alcool	C_4H_9OH	265	48	—
sec.-Butilic, alcool	C_4H_9OH	265	—	—
tert.-Butilic, alcool	C_4H_9OH	235	—	—
Butirat de *iso*-amil	$C_3H_7CO_2C_5H_{11}$	346	—	—
Butirat de *iso*-butil	$C_3H_7CO_2C_4H_9$	338	—	—
iso-Butirat de *iso*-butil	$C_3H_7CO_2C_4H_9$	329	—	—
Butirat de etil	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	293	30	0,276
iso-Butirat de etil	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	280	30	0,276
Butirat de metil	$C_3H_7CO_2CH_3$	281,3	34,2	0,300
iso-Butirat de metil	$C_3H_7CO_2CH_3$	267,55	33,7	0,301
Butirat de propil	$C_3H_7CO_2C_3H_7$	327	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-d (continuare)

Substanţă	Formulă	Temp. critică °C	Presiune critică atm	Densitate critică g/cm³
iso-Butirat de propil	$C_3H_7CO_2C_3H_7$	316	—	—
n-Butiric, acid	$C_3H_7CO_2H$	355	—	0,302
iso-Butiric, acid	$C_3H_7CO_2H$	336	—	0,304
Butironitril	C_3H_7CN	309	37,4	—
Caprilat de etil	$C_7H_{15}CO_2C_2H_5$	386	—	—
Capronitril	$C_5H_{11}CN$	349	32,2	—
Chinolină	C_9H_7N	> 520	—	—
Cianhidric, acid	HCN	183,5	50	0,20
Cianogen	C_2N_2	128	59	—
Ciclohexan	C_6H_{12}	281,0	40,4	0,270
Clor	Cl_2	144,0	76,1	0,573
Clor-benzen	C_6H_5Cl	359	44,6	0,365
Clorhidric, acid	HCl	51,4	81,6	0,42
Cloroform	$CHCl_3$	263	—	0,516
Cloroformiat de etil	$ClCO_2C_2H_5$	< 235	—	—
Clorură de etil	C_2H_5Cl	187,2	52	0,33
Clorură de metil	CH_3Cl	143,1	65,8	0,37
Clorură de *n*-propil	C_3H_7Cl	230	45,2	—
o-Cresol	C_7H_7OH	422	49,4	—
m-Cresol	C_7H_7OH	432	45,0	—
p-Cresol	C_7H_7OH	426	50,8	—
Crotonat de etil	$C_3H_5CO_2C_2H_5$	326	—	—
Di-*iso*-butil	C_8H_{18}	277	24,5	0,237
Dietil-amină	$(C_2H_5)_2NH$	223,5	36,2	0,246
Dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	164,6	51,7	—
Dimetil-anilină	$C_6H_5N(CH_3)_2$	415	35,8	—
Dimetil-*o*-toluidină	$C_7H_7N(CH_3)_2$	395	30,8	—
Di-*iso*-propil	C_6H_{14}	227,4	30,6	0,241
Dipropil-amină	$(C_3H_7)_2NH$	277	31	—
Disulfură de etil	$(C_2H_5)_2S_2$	369	—	—
Etan	C_2H_6	32,1	48,8	0,21
Etil-alil-eter	$C_2H_5OC_3H_5$	245	—	—
Etil-amină	$C_2H_5NH_2$	183,2	55,5	—
Etilenă	C_2H_4	9,7	50,9	0,22
Etilen-oxid	$(CH_2)_2O$	192,0	—	—
Etilic, alcool	C_2H_5OH	243,1	63,1	0,2755
Etilic, eter	$(C_2H_5)_2O$	193,8	35,5	0,2625
Etil-mercaptan	C_2H_5SH	225,5	54,2	0,301
Etil-propil-eter	$C_2H_5OC_3H_7$	227,4	32,1	0,258
Fenetol	$C_6H_5OC_2H_5$	374	33,8	—
Fenol	C_6H_5OH	419	60,5	—
Fluor-benzen	C_6H_5F	286	44,6	0,354
Fluorură de metil	CH_3F	44,9	62,0	—
Formiat de *iso*-amil	$HCO_2C_5H_{11}$	303	34	0,282
Formiat de *iso*-butil	$HCO_2C_4H_9$	278	38	0,288

VI-2-d (continuare)

Substanță	Formulă	Temp. critică °C	Presiune critică atm	Densitate critică g/cm³
Formiat de etil	$HCO_2C_2H_5$	235,3	46,65	0,323
Formiat de metil	HCO_2CH_3	214,0	59,15	0,349
Formiat de propil	$HCO_2C_3H_7$	264,85	40,1	0,309
Fosfoniu, clorură	PH_4Cl	49	73	—
Fosgen	$COCl_2$	182	56	0,52
Germaniu, *tetra*clorură	$GeCl_4$	277	38	—
Heliu	He	—267,9	2,26	0,0693
n-Heptan	C_7H_{16}	266,8	26,8	0,234
n-Heptilic, alcool	$C_7H_{15}OH$	365	—	—
n-Hexan	C_6H_{14}	234,8	29,5	0,234
Hidrazină	N_2H_4	380	145	—
Hidrogen	H_2	—239,9	12,8	0,0310
Hidrogen fosforat	PH_3	51	64	0,30
Hidrogen seleniat	H_2Se	138	88	—
Hidrogen sulfurat	H_2S	100,4	88,9	—
Iod	J_2	553	—	—
Iod-benzen	C_6H_5J	448	44,6	0,581
Iodhidric, acid	HJ	151	82	—
Kripton	Kr	—63	54	0,78
Mercur	Hg	> 1550	> 200	4...5
Metan	CH_4	—82,5	45,8	0,162
Metilal	$H_2C(OCH_3)_2$	224	—	—
Metil-amină	CH_3NH_2	156,9	73,6	—
Metil-anilină	$C_6H_5NHCH_3$	429	51,3	—
Metil-etil-eter	$C_2H_5OCH_3$	164,7	43,4	0,270
Metil-etil-tioeter (sulfură)	$CH_3SC_2H_5$	260	42	—
Metilic, alcool	CH_3OH	240,0	78,7	0,272
Metil-mercaptan	CH_3SH	196,8	71,4	0,323
Neon	Ne	—228,7	25,9	0,484
Nonilat de etil	$C_8H_{17}CO_2C_2H_5$	400	—	—
n-Octan	C_8H_{18}	296	24,6	0,234
n-Octilic, alcool	$C_8H_{17}OH$	385	—	—
sec-Octilic-alcool	$C_8H_{17}OH$	364	—	—
Oxalat de metil	$(CO_2CH_3)_2$	260	9,48	—
Oxid de azot	NO	—94	65	0,52
*Proto*xid de azot	N_2O	36,5	71,7	0,45
*Tetro*xid de azot	N_2O_4	158	99	—
Oxid de carbon	CO	—139	35	0,311
*Bio*xid de carbon	CO_2	31,1	73,0	0,460
*Bio*xid de sulf	SO_2	157,2	77,7	0,52
*Trio*xid de sulf	SO_3	218,3	83,6	0,630
Oxigen	O_2	—118,8	49,7	0,430
Oxisulfură de carbon	COS	105	61	—
Para-aldehidă	$C_6H_{12}O_3$	290	—	—
n-Pentan	C_5H_{12}	197,2	33,0	0,232
iso-Pentan	C_5H_{12}	187,8	32,8	0,234

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-d (continuare)

Substanţă	Formulă	Temp. critică °C	Presiune critică atm	Densitate critică g/cm³
Piridină	C_5H_5N	344	60,0	—
Propan	C_3H_8	95,6	43	—
Propil-amină	$C_3H_7NH_2$	223,8	46,3	—
Propilenă	C_3H_6	92,3	45,0	—
n-Propilic, alcool	C_3H_7OH	263,7	49,95	0,273
iso-Propilic, alcool	C_3H_7OH	235	53	—
Propionat de *iso*-amil	$C_2H_5CO_2C_5H_{11}$	338	—	—
Propionat de *iso*-butil	$C_2H_5CO_2C_4H_9$	319	—	—
Propionat de etil	$C_2H_5CO_2C_2H_5$	272,9	33,0	0,2965
Propionat de metil	$C_2H_5CO_2CH_3$	257,4	39,3	0,312
Propionat de propil	$C_2H_5CO_2C_3H_7$	305	—	—
Propionic, acid	$C_2H_5CO_2H$	339,5	53,0	0,315
Propionitril	C_2H_5CN	291,2	41,3	0,241
Radon	Rn	104	62	—
mono-Silan	SiH_4	—3,5	48	—
Siliciu, *tetra*fluorură	SiF_4	—1,5	50	—
Sulf	S	1040	—	—
Sulfură de alil	$(C_3H_5)_2S$	380	—	—
Sulfură de *iso*-amil	$(C_5H_{11})_2S$	391	—	—
Sulfură de carbon	CS_2	273	76	—
Sulfură de etil	$(C_2H_5)_2S$	283,8	39,1	0,279
Sulfură de metil	$(CH_3)_2S$	229,9	54,6	0,306
Staniu (IV), clorură	$SnCl_4$	318,7	37,0	0,742
Tetraclorură de carbon	CCl_4	283,1	45,0	0,558
Timol	$C_{10}H_{13}OH$	425	—	—
Tiofen	C_4H_4S	317	48	—
Toluen	$C_6H_5CH_3$	320,6	41,6	0,292
Tolu-nitril	C_7H_7CN	450	—	—
Trietil-amină	$(C_2H_5)_3N$	262	30	0,251
Trimetil-amină	$(CH_3)_3N$	161	41	—
Valerianat de *iso*-butil	$C_4H_9CO_2C_4H_9$	348	—	—
Valerianat de etil	$C_4H_9CO_2C_2H_5$	297	—	—
iso-Valerianat de etil	$C_4H_9CO_2C_2H_5$	315	—	—
Valerianat de metil	$C_4H_9CO_2CH_3$	294	32	0,279
iso-Valerianat de propil	$C_4H_9CO_2C_3H_7$	336	—	—
n-Valerianic, acid	$C_4H_9CO_2H$	379	—	—
iso-Valerianic, acid	$C_4H_9CO_2H$	361	—	—
Xenon	Xe	16,6	58,2	1,155

Note la tabela VI-2-d. Evaluarea proprietăţilor critice. Când proprietăţile critice ale unei substanţe nu sunt cunoscute (fie că nu au fost determinate experimental, fie că lipsesc constantele ecuaţiei van der Waals, din care ele pot fi calculate, v. notele la tabelele VI-2), atunci aceste proprietăţi pot fi evaluate, cu precizie suficientă pentru majoritatea calculelor inginereşti, din alte proprietăţi fizice ale substanţei. Deobicei temperatura critică poate fi evaluată mai exact decât presiunea critică. Aceste evaluări sunt utile pentru calculul altor proprietăţi ale gazelor neideale, calcule în care se folosesc proprietăţi reduse (T_r şi p_r) (v. notele la tabelele VI-2).

Cu ocazia discuţiei ecuaţiei presiunii de vapori (după Antoine) (v. notele la tabelele VI-5) s'a văzut că ecuaţiile de acest fel se calculează deobicei pe un interval de temperatură ajungând până la $T_r = 0{,}75$. Prin extrapolare pentru temperatura critică, T_c, a unei asemenea ecuaţii, se obţine o valoare a presiunii critice, p_c, cu circa 7% mai mică decât valoarea reală. Această ecuaţie poate deci servi, în limita acestei erori, pentru evaluarea sau verificarea presiunii critice.

Mai jos sunt redate alte metode de evaluare. Deosebit de utile pentru substanţe organice, sunt metodele bazate pe paracor.

Evaluarea temperaturii critice. *Metoda 1.* Temperatura critică, T_c (°K), poate fi evaluată pornind dela punctul de fierbere normal, t_{760} (°C).

Pentru toate elementele şi pentru compuşii fierbând sub —38 °C:

$$T_c = 1{,}70\ t_{760} + 462{,}4. \qquad (1)$$

Următoarele ecuaţii se aplică pentru compuşii fierbând mai sus decât —38 °C:

Pentru toţi compuşii (cu excepţia celor aromatici sau naftenici şi a celor conţinând halogen sau sulf):

$$T_c = 1{,}027\ t_{760} + 439{,}6. \qquad (2)$$

Pentru compuşii aromatici şi naftenici (fără halogen sau sulf):

$$T_c = 1{,}41\ t_{760} + 451{,}2 - r\ (0{,}383\ t_{760} + 11{,}6), \qquad (3)$$

în care r este raportul dintre numărul atomilor de carbon neciclici şi numărul total al atomilor de carbon din moleculă.

Pentru compuşii conţinând halogen sau sulf:

$$T_c = 1{,}41\ t_{760} + 451{,}2 - 11\ \mathrm{F}, \qquad (4)$$

în care F este numărul atomilor de fluor (zero când acest element nu apare în moleculă).

Metoda 2. Se stabileşte pentru substanţele organice următoarea relaţie între temperatura critică, T_c, punctul de fierbere, T_{760}, şi paracor $[P]$:

$$T_c/T_{760} = a - b\ \log\ [P], \qquad (5)$$

în care a şi b sunt constante. Paracorul se calculează, din termeni aditivi atomici, după indicaţiile tabelei VIII-1-n şi o. Constantele a şi b au următoarele valori pentru diferitele clase de substanţe:

Clasa	a	b	Exactitate %
Hidrocarburi aciclice saturate şi nesaturate, nesubstituite	2,501	0,4176	2,2
Hidrocarburi aromatice şi ciclice inclusiv derivaţii lor substituiţi	2,640	0,4634	5,4
Compuşi alifatici cu atomi de halogen şi sulf	2,602	0,4449	4,7
Esteri, eteri, acetali, oxizi alifatici, metani şi etani fluoruraţi cu 1 sau 2F în moleculă	2,544	0,4429	2,5
Cetone, aldehide, acizi şi compuşi cu N, alifatici	2,301	0,3548	4,4
Alcooli şi anhidride alifatice	1,783	0,1479	2,3

In cazul unei substanţe care se încadrează în două sau mai multe clase se lucrează cu mediile constantelor. Limitele de exactitate din tabelă sunt atinse în 95% din cazuri.

Metoda 3. Această metodă, mai exactă decât cele două precedente, este aplicabilă numai în cazul lichidelor nepolare şi neasociate (şi deci nu este recomandată în cazul unor substanţe ca apa, amoniacul, acidul acetic şi alcoolul).

Ecuaţia fundamentală este:

$$T_e/T_c = 0{,}283\ V_f^{0{,}18}\ , \tag{6}$$

în care V_f este volumul molar al lichidului, în cm³/mol, la punctul de fierbere normal (p.f. la 760 mm), T_c este temperatura critică în °K, iar T_e este acea temperatură, în °K, la care substanţa este în echilibru cu vaporii ei saturaţi în concentraţie de 1 mol la 22,414 litri.

S'a găsit că între T_e şi punctul de fierbere normal, T_{760}, există următoarea relaţie:

$$\ln T_e = -4{,}2 + 9{,}8\ T_e/T_{760}. \tag{7}$$

Această ecuaţie se poate rezolva pentru T_e numai grafic sau prin aproximaţii succesive. Următoarea expresie parabolică este însă suficient de exactă pentru punctele de fierbere dintre —100° şi +600°C:

$$T_e = 273{,}15 + 1{,}123\ t_{760} + 0{,}000125\ t_{760}^2 \tag{8}$$

în care t_{760} este exprimat în °C, iar T_e în °K.

V_f poate fi aflat din greutatea moleculară, M, şi densitatea lichidului la punctul de fierbere, ρ_f, căci prin definiţie:

$$V = \frac{M}{\rho}. \tag{9}$$

In majoritatea cazurilor nici densitatea la punctul de fierbere normal nu este cunoscută. Densitatea ρ a unui lichid, la o temperatură oarecare este însă legată de densitatea ρ_1 la o altă temperatură, prin relaţia:

$$\rho = (\rho_1/\omega_1)\omega \tag{10a}$$

sau în termeni de volume molare:

$$V = (V_1\omega_1)\,\omega. \tag{10b}$$

Termenii ρ_1/ω_1 sau $V_1\omega_1$ sunt constante caracteristice care pot fi aflate dintr'o singură măsurătoare a unei densităţi şi din valoarea ω. Pentru valori ale temperaturii reduse: $0{,}55 < T_r < 0{,}95$, se utilizează expresia:

$$\omega = 0{,}1327 - (0{,}115 - 0{,}012\ p_r)\,(0{,}70711 - \sqrt{1 - T_r}), \tag{11}$$

iar pentru $T_r < 0{,}55$:

$$\omega = 0{,}08768\ (1 - T_r)^{1/3} + 0{,}039456\ (1 - T_r) + 0{,}04384. \tag{12}$$

După cum se vede, în ecuaţiile (11) şi (12) intră şi temperaturi reduse, T_r. Cum $T_r = T/T_c$ (v. notele l. tabelele VI-2), la aplicarea practică a acestei metode se evaluează întâi T_c (arbitrar sau printr'una din metodele 1 sau 2) şi apoi se calculează valoarea exactă T_c, prin aproximaţii succesive (v. exemplul de calcul de mai jos).

Presiunea critică. *Metoda 1*:

$$p_c = 20{,}8\ T_c/(V_c - 8), \tag{13}$$

în care p_c este exprimat în atmosfere, T_c în °K și V_c în cm³ pe mol. Exactitatea valorilor aflate este în general mai mare decât 10% pentru majoritatea lichidelor nepolare sau slab polare, dar nu întrece 20% pentru lichidele polare sau asociate.

Metoda 2:

$$\log p_c = a - b \log [P], \tag{14}$$

în care $[P]$ este paracorul, iar a și b sunt constante ce au următoarele valori pentru diferite clase de substanțe organice:

Clasa	a	b	Exactitate %
Hidrocarburi saturate și nesaturate, aciclice, nesubstituite (cu excepția metanului)	3,0477	0,6528	9
Compuși ciclici și aromatici (cu excluderea bifenilului și a sistemelor cu inele condensate)	3,8584	0,9215	26
Amine, esteri, compuși halogenați și sulfurați, alifatici	3,4271	0,7829	18
Acizi, alcooli, anhidride alifatice	2,9929	0,5718	9
Eteri și cetone alifatice	3,3777	0,7810	6
Nitrili alifatici și HCN	2,6387	0.4627	1,4

Metoda 3. Între presiunea critică a unei substanțe organice, p_c, și presiunea critică a parafinei normale cu același număr de atomi de carbon, p_c', există următoarea relație:

$$p_c = p_c' + \Delta p/(n + C), \tag{15}$$

în care n este numărul de atomi de carbon din substanța organică, iar Δp și C sunt constante caracteristice ale seriilor homologe din următoarea tabelă:

Constantele ecuației (15)

Serie homologă:	Δp, atm	C
Acizi	20,0	0
Alcooli	32,6	0
Aldehide	17,0	0
Amine primare	4,7	—1,3
Amine secundare	5,4	0
Cetone	12,2	0
Esteri	4,1	—1,6
Eteri	0	0
Fenoli	92,5	—3,0
Hidrocarburi aromatice monociclice	56,5	—3,0
Mono-olefine	4,3	0
Naftene	66,0	0
Nitrili	0	0
Parafine monohalogenate	3,2	—1,0

Scanned with OKEN Scanner

In următoarea tabelă sunt redate constantele critice ale parafinelor normale, în parte corectate pentru a fi utilizate în prezenta metodă:

Constantele critice ale parafinelor normale pentru a fi utilizate în ecuația (15)

n	T_c °K	p_c' atm	n	T_c °K	p_c' atm
1	190,6	45,8	16	724,55	15,19
2	305,43	48,20	17	738,47	14,51
3	373,27	43,77	18	751,60	13,90
4	426,34	37,51	19	764,05	13,33
5	470,24	33,02	20	775,88	12,81
6	507,64	29,60	21	787,17	12,33
7	540,20	26,89	22	797,94	11,88
8	569,00	24,68	23	808,26	11,47
9	594,81	22,83	24	818,14	11,08
10	618,17	21,27	25	827,64	10,73
11	639,48	19,91	30	870,32	9,23
12	659,08	18,73			
13	677,20	17,69	35	906,81	8,10
14	694,04	16,77			
15	709,78	15,94	40	938,85	7,21

Cum măsurătorile de presiuni critice, cunoscute până acum, sunt mai puțin numeroase și mai puțin exacte decât măsurătorile de temperaturi critice, exactitatea datelor calculate prin metodele de mai sus este mai mică.

Volumul critic. *Metoda 1*:

$$V_c = (0{,}377\,[P] + 11{,}0)^{1{,}25}, \tag{16}$$

în care V_c este volumul critic, în cm³/mol, iar $[P]$ este paracorul substanței; pentru aflarea acestuia din urmă, din termeni atomici aditivi, v. VIII-1-n și o.

Metoda 2:

$$V_c = k\,[P]^{1{,}2}/T_c^{0{,}3} \tag{17}$$

sau

$$\log V_c = \log k + 1{,}2 \log [P] - 0{,}3 \log T_c. \tag{17a}$$

In această ecuație k este o constantă caracteristică a substanțelor.

Pentru substanțe conținând grupele funcționale: CO, CN, COOH și OH și 1 până la 3 atomi de carbon necuprinși în grupa funcțională:

$$k = 3{,}34;\ \log k = 0{,}524;\ \text{exactitate } 10\,\%.$$

Pentru toate celelalte substanțe:

$$k = 2{,}92;\ \log k = 0{,}465;\ \text{exactitate } 7\,\%.$$

Exemple de calcule numerice. Să se calculeze constantele critice ale unei substanțe organice tipice, acetatul de *n*-propil.

Sunt cunoscute următoarele constante ale acestei substanţe :

Formulă	$CH_3 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$,
Greutate moleculară	$M = 102{,}13$,
Punct de fierbere normal	$t_{760} = 101{,}59$ °C,
	$T_{760} = 374{,}75$ °K,
Densitate	$d_4^{20} = \rho_{20} = 0{,}8884$ g/cm³,
Temperatură critică	$T_c = 549{,}4$ °K,
Presiune critică	$p_c = 33{,}19$ atm,
Volum critic	$V_c = 345{,}4$ cm³/mol.

Paracorul calculat (după VIII-1-n) :

5C	$= 5 \times 4{,}8$	$= 24{,}0$
10H	$= 10 \times 17{,}1$	$= 171{,}0$
2O	$= 2 \times 20{,}0$	$= 40{,}0$
Dubla legătură		$= 23{,}2$
Termen de ester		$= -3{,}2$
	$[P]$	$= 255{,}0$

Paracorul calculat (după VIII-1-o) :

5C	$= 5 \times 9{,}2$	$= 46{,}0$
10H	$= 10 \times 15{,}4$	$= 154{,}0$
2O	$= 2 \times 20{,}0$	$= 40{,}0$
Dubla legătură		$= 19{,}0$
Termen de ester		$= -3{,}0$
	$[P]$	$= 256{,}0$

In literatură se găsesc două date experimentale : $[P] = 255{,}0$ şi 257,1. Se va folosi valoarea $[P] = 255{,}0$.

Calculul temperaturii critice după ecuaţia (2) :

$$T_c = (1{,}027)\,(101{,}59) + 439{,}6 = 543{,}9 \text{ °K}$$

eroare : —1 %.

Calculul temperaturii critice după ecuaţia (5) :

$$T_c = (374{,}75)\,(2{,}544 - 0{,}4429 \log 255{,}0) = 553{,}9 \text{ °K}$$

eroare : +0,8 %.

Calculul temperaturii critice prin aproximaţii succesive după ecuaţia (6) :

Se foloseşte în primă aproximaţie $T_c = 544$ °K. Este necunoscută densitatea gazului la temperatura de 20 °C, corespunzând temperaturii reduse : $T_r = 293/544 = 0{,}539$.

Se calculează ω conform ecuaţiei (12) :

$$\omega = 0{,}1298.$$

De aici, conform ecuaţiei (10b), rezultă :

$$V_1\omega_1 = (102{,}13/0{,}8884)\,(0{,}1298) = 14{,}92.$$

La punctul de fierbere normal :

$$T_r = 0{,}689 \text{ şi } \omega = 0{,}1155.$$

Din aceste valori, conform ecuaţiei (10b):

$$V_f = 14{,}92/0{,}1155 = 129{,}2.$$

Se calculează acum T_c, după ecuaţia (8):

$$T_c = 273{,}5 + (1{,}123)\,(101{,}59) + (0{,}000125)\,(101{,}59^2) = 388{,}9.$$

Aplicând ecuaţia (6), se găseşte în a doua aproximaţie:

$$T_c = 388{,}9/(0{,}283)\,(129{,}2)^{0{,}18} = 572{,}8.$$

Pornind cu această nouă valoare pentru T_c, se calculează, în acelaşi mod ca mai sus, o nouă valoare pentru $V_f = 127{,}7$, de unde $T_c = 574{,}0$ °K. Această valoare nu este decât prea puţin deosebită de aproximaţia precedentă şi este eronată cu + 4,5% faţă de valoarea experimentală.

Această abatere, relativ mare, se datoreşte polarităţii compusului, ecuaţia (6) nefiind valabilă decât pentru lichide nepolare. Aşa de exemplu, metoda aplicată la *n*-heptan, dă o eroare numai de circa 0,5%.

Calculul volumului critic după ecuaţia (16):

$$V_c = [(0{,}377)\,(255) + 11{,}0]^{1{,}25} = 344{,}7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

eroare: —0,2%.

Calculul volumului critic după ecuaţia (17):

Se folosesc valorile: $k = 2{,}92$ şi $T_c = 553{,}9$ °K

$$\log V_c = 0{,}465 + 1{,}2 \log 255 - 0{,}3 \log 553{,}9$$

$$V_c = 338{,}7 \text{ cm}^3/\text{mol}; \text{ eroare: } -1{,}9\%.$$

Calculul presiunii critice după ecuaţia (13):

Se calculează cu $T_c = 543{,}9$ °K şi $V_c = 344{,}7$ cm³/mol,

$$p_c = (20{,}8)\,(543{,}9)/(344{,}7 - 8) = 33{,}6 \text{ atm}$$

eroare: +1,2%.

Calculul presiunii critice după ecuaţia (14):

$$\log p_c = 3{,}4271 - 0{,}7829 \log 255$$

$$p_c = 34{,}9 \text{ atm}; \text{ eroare: } +4{,}9\%.$$

Calculul presiunii critice după ecuaţia (15):

$$p_c = 33{,}02 + 4{,}1/(5 - 1{,}6) = 34{,}2 \text{ atm}$$

eroare: +3%.

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-e. Constante van der Waals

Constantele din tabelă sunt calculate din datele critice ale substanțelor și sunt valabile pentru volumul de 1 cm^3 gaz (= 1/22 414 moli de gaz considerat gaz ideal), presiunea fiind exprimată în atmosfere.

Când se calculează cu 1 mol de gaz (= 22,414 litri), se va înmulți a cu 503 (= $22{,}414^2$) și b cu 22,414. Pentru calcule similare cu molul exprimat în cm^3 (1 mol = = 22 414 cm^3) se va înmulți a cu $5{,}03 \cdot 10^8$ și b cu $2{,}24\ 10^4$.

Substanță	Formulă	a	b
Acetat de *iso*-butil	$CH_3CO_2C_4H_9$	0,05680	0,008185
Acetat de etil	$CH_3CO_2C_2H_5$	0,04076	0,006303
Acetat de metil	$CH_3CO_2CH_3$	0,03047	0,004870
Acetat de *n*-propil	$CH_3CO_2C_3H_7$	0,04908	0,007227
Acetic, acid	CH_3CO_2H	0,03505	0,004767
Acetică, anhidridă	$(CH_3CO)_2O$	0,03967	0,005639
Acetilenă	C_2H_2	0,00875	0,002293
Acetonă	$(CH_3)_2CO$	0,02774	0,004437
Acetonitril	CH_3CN	0,03503	0,005216
Amilenă	C_5H_{10}	0,03169	0,005390
iso-Amilenă	C_5H_{10}	0,03604	0,006274
Amoniac	NH_3	0,00831	0,001655
Anilină	$C_6H_5NH_2$	0,05282	0,006113
Apă	H_2O	0,01089	0,001362
Argon	Ar	0,00268	0,001437
Azot	N_2	0,00277	0,001747
Benzen	C_6H_6	0,03588	0,005150
Benzonitril	C_6H_5CN	0,06655	0,007697
Brom-benzen	C_6H_5Br	0,05692	0,006872
Bromhidric, acid	HBr	0,00887	0,001978
n-Butan	C_4H_{10}	0,02884	0,005472
iso-Butan	C_4H_{10}	0,02564	0,005098
iso-Butil-benzen	$C_6H_5C_4H_9$	0,07692	0,009572
iso-Butilic, alcool	C_4H_9OH	0,03394	0,005103
Butirat de etil	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	0,05993	0,008567
iso-Butirat de etil	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	0,05754	0,008410
n-Butirat de metil	$C_3H_7CO_2CH_3$	0,04771	0,007004
iso-Butirat de metil	$C_3H_7CO_2CH_3$	0,04883	0,007308
n-Butironitril	C_3H_7CN	0,05125	0,007126
Capronitril	$C_5H_{11}CN$	0,06808	0,008858
Cianogen	C_2N_2	0,01528	0,003081
Ciclohexan	C_6H_{12}	0,04347	0,006359
o-Cimen	$C_{10}H_{14}$	0,08403	0,010430
Clor	Cl_2	0,01294	0,002510
Clor-benzen	C_6H_5Cl	0,05068	0,006485
Clorhidric, acid	HCl	0,00731	0,001822
Cloroform	$CHCl_3$	0,03023	0,004562

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-e (continuare)

Substanţă	Formulă	*a*	*b*
Clorură de etil	C_2H_5Cl	0,02174	0,003862
Clorură de etiliden	CH_3CHCl_2	0,03090	0,004790
Clorură de metil	CH_3Cl	0,01489	0,002894
Clorură de *n*-propil	C_3H_7Cl	0,03170	0,005098
m-Cresol	C_7H_8O	0,06254	0,007175
Decan	$C_{10}H_{22}$	0,09675	0,012970
Dibrom-etan	$(CH_2Br)_2$	0,02787	0,003868
Di-*iso*-butil	C_8H_{18}	0,06970	0,010250
Diclor-etan	$(CH_2Cl)_2$	0,03370	0,004850
Dietil-amină	$(C_2H_5)_2NH$	0,03816	0,006216
Difenil	$(C_6H_5)_2$	0,10520	0,011079
Difenil-metan	$(C_6H_5)_2CH_2$	0,07616	0,010000
Dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	0,02069	0,003826
Dimetil-anilină	$C_6H_5N(CH_3)_2$	0,07473	0,008793
Di-*iso*-propil	C_6H_{14}	0,04610	0,007453
Dipropil-amină	$(C_3H_7)_2NH$	0,05524	0,008124
Etan	C_2H_6	0,01074	0,002848
Etil-amină	$C_2H_5NH_2$	0,02113	0,003754
Etil-benzen	$C_6H_5C_2H_5$	0,05701	0,007443
Etilenă	C_2H_4	0,00891	0,002551
Etilic, alcool	C_2H_5OH	0,02395	0,003753
Etilic, eter	$(C_2H_5)_2O$	0,03464	0,006002
Etil-mercaptan	C_2H_5SH	0,02240	0,003615
Fenetol	$C_6H_5OC_2H_5$	0,07009	0,008764
Fluor-benzen	C_6H_5F	0,03972	0,005742
Fluorură de metil	CH_3F	0,00923	0,002350
Formiat de amil	$HCO_2C_5H_{11}$	0,05496	0,007724
Formiat de *iso*-butil	$HCO_2C_4H_9$	0,04492	0,006591
Formiat de etil	$HCO_2C_2H_5$	0,02949	0,004714
Formiat de metil	HCO_2CH_3	0,02160	0,003602
Formiat de *n*-propil	$HCO_2C_3H_7$	0,03777	0,005724
Fosfor	P	0,10550	0,006990
Fosfoniu, clorură	PH_4Cl	0,00808	0,002029
Germaniu, tetraclorură	$GeCl_4$	0,04504	0,006630
Heliu	He	0,000068	0,001058
n-Heptan	C_7H_{16}	0,06280	0,011850
n-Hexan	C_6H_{14}	0,04861	0,007747
Hidrogen	H_2	0,000487	0,001188
Hidrogen fosforat	PH_3	0,00923	0,002302
Hidrogen seleniat	H_2Se	0,01050	0,002070
Hidrogen sulfurat	H_2S	0,00883	0,001914
Iod-benzen	C_6H_5J	0,06592	0,007395
Kripton	Kr	0,00462	0,001776
Mercur	Hg	0,01613	0,000757
Mesitilenă	C_9H_{12}	0,06840	0,008835
Metan	CH_4	0,00449	0,001910
Metil-amină	CH_3NH_2	0,01421	0,002675
Metil-etil-eter	$CH_3OC_2H_5$	0,02381	0,004364

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-e (continuare)

Substanță	Formulă	*a*	*b*
Metil-etil-tioeter (sulfură)	$CH_3SC_2H_5$	0,03833	0,005821
Metilic, alcool	CH_3OH	0,01898	0,002992
Metilic, eter	$(CH_3)_2O$	0,01609	0,003235
Naftalină	$C_{10}H_8$	0,07923	0,008648
Neon	Ne	0,00042	0,000763
n-Octan	C_8H_{18}	0,07440	0,010570
Oxid de azot	NO	0,00267	0,001245
*Bio*xid de azot	NO_2	0,01053	0,001975
*Proto*xid de azot	N_2O	0,00754	0,001971
Oxid de carbon	CO	0,00296	0,001779
*Bio*xid de carbon	CO_2	0,00716	0,001905
*Bio*xid de sulf	SO_2	0,01338	0,002516
Oxigen	O_2	0,00271	0,001421
Oxisulfură de carbon	COS	0,00784	0,002597
n-Pentan	C_5H_{12}	0,03788	0,006516
iso-Pentan	C_5H_{12}	0,03598	0,006328
Propan	C_3H_8	0,001727	0,003770
Propil-amină	$C_3H_7NH_2$	0,02988	0,004865
Propil-benzen	$C_3H_7C_6H_5$	0,07146	0,009054
iso-Propil-benzen	$C_6H_5C_3H_7$	0,07105	0,009041
Propilenă	C_3H_6	0,01670	0,003693
n-Propilic, alcool	C_3H_7OH	0,02974	0,004548
iso-Propilic, alcool	C_3H_7OH	0,02747	0,004377
Propionat de etil	$C_2H_5CO_2C_2H_5$	0,04861	0,007209
Propionat de metil	$C_2H_5CO_2CH_3$	0,03968	0,006070
Propionic, acid	$C_2H_5CO_2H$	0,04008	0,005297
Propionitril	C_2H_5CN	0,03277	0,004750
Pseudocumen	C_9H_{12}	0,07298	0,009023
mono-Silan	SiH_4	0,00861	0,002583
Siliciu, *tetra*fluorură	SiF_4	0,00836	0,002487
Sulfură de carbon	CS_2	0,02316	0,003431
Sulfură de etil	$(C_2H_5)_2S$	0,03737	0,005421
Sulfură de metil	$(CH_3)_2S$	0,02564	0,004113
Staniu (IV), clorură	$SnCl_4$	0,05363	0,007332
Tetraclorură de carbon	CCl_4	0,04064	0,006173
Tiofen	C_4H_4S	0,04130	0,005670
Toluen	$C_6H_5CH_3$	0,04795	0,006533
Trietil-amină	$(C_2H_5)_3N$	0,05415	0,008176
Trimetil-amină	$(CH_3)_3N$	0,02594	0,004841
Valerianat de metil	$C_4H_9CO_2CH_3$	0,05771	0,008237
Xenon	Xe	0,00816	0,002279
o-Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,05974	0,007836
m-Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,06051	0,007912
p-Xilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,06165	0,008077

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-f. Constantele ecuației de stare exactă

(v. enunțul ecuației pag. 1296).

Unități: atm, litri, moli, °K; $R = 0{,}08205$.

Gaz	A_0	a	B_0	b	$c \times 10^{-4}$	Interval de temp. °C	Presiune maximă atm	Volum minim cm³/mol
He	0,0216	0,05984	0,01400	0,0	0,0040	—252...400	102	100
Ne	0,2125	0,02196	0,02060	0,0	0,101	—217...400	106	118
Ar	1,2907	0,02328	0,03931	0,0	5,99	—150...400	114	167
H_2	0,1975	—0,00506	0,02096	—0,04359	0,0504	—244...200	103	100
H_2 (sub dens. critică)	0,12404	0,05618	0,02022	—0,00722	2,00	—70...300	1000	65
H_2 (peste dens. critică)	0,12404	0,05618	0,01750	—0,01968	2,00	—70...300	1000	37
N_2	1,2517	0,01866	0,04603	—0,02587	6,16	—70...400	1000	84
O_2	1,4911	0,02562	0,04624	0,004208	4,80	—117...100	103	111
Aer	1,3012	0,01931	0,04611	—0,01101	4,34	—145...200	177	125
CO_2	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66,00	0...100	111	182
CH_4	2,2769	0,01855	0,50587	—0,01587	12,83	0...200	243	167
$(C_2H_5)_2O$	31,278	0,12426	0,45446	0,11954	33,33	150...325	90	370
C_2H_4	6,1520	0,04964	0,12156	0,03597	22,68	0...200	286	125
NH_3	2,3930	0,17031	0,03415	0,19112	476,87	—35...325	130	340
CF_2Cl_2	23,7	0,305	0,59	0,622	0	30...126	18,5	1430
C_2H_6	5,8800	0,05861	0,09400	0,01515	90,00	25...250	193	200
C_3H_8	11,9200	0,07321	0,18100	0,04293	120,00	97...275	305	100
n-C_4H_{10}	17,7940	0,12161	0,24620	0,09423	350,00	150...300	118	280
n-C_7H_{16}	54,520	0,20066	0,70816	0,19179	400,00	275...350	315	200
iso-C_4H_{10}	16,9600	0,10860	0,24200	0,08750	250,00	150...250	250	111
CH_3OH	33,309	0,09246	0,60362	0,09929	32,031			

Pentru CO se pot utiliza constantele azotului, pentru N_2O se pot utiliza constantele bioxidului de carbon, la presiuni moderate și temperaturi nu prea apropiate de cele critice.

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-g. Efectul Joule-Thomson

In tabele se indică, pentru diferite temperaturi și presiuni, în grade Celsius și pentru o atmosferă, variația temperaturii, $\mu = \frac{dt}{dp}$, ce se produce atunci când gazele reale suferă o destindere adiabatică. Valori pozitive indică răcire la destindere.

Gaz	Temp. °C	Presiune în atm								
		1	20	40	60	80	100	140	180	220
		μ în °C/atm								
Aer	—150	1,100	1,200	0,052	0,040	0,034	0,021	0,000	—0,022	—0,042
	—140	0,936	0,967	0,245	0,106	0,067	0,043	0,017	—0,008	—0,028
	—130	0,807	0,819	0,776	0,362	0,141	0,087	0,038	0,008	—0,015
	—120	0,710	0,710	0,577	0,527	0,299	0,158	0,069	0,028	—0,002
	—110	0,637	0,627	0,598	0,541	0,367	0,242	0,108	0,052	0,014
	—100	0,576	0,562	0,534	0,472	0,386	0,284	0,142	0,075	0,031
	—75	0,462	0,442	0,417	0,378	0,335	0,288	0,192	0,116	0,069
	—50	0,378	0,358	0,336	0,309	0,275	0,248	0,172	0,130	0,091
	—25	0,317	0,297	0,276	0,255	0,232	0,211	0,164	0,125	0,093
	0	0,266	0,249	—	0,214	—	0,178	0,145	0,113	0,081
	50	0,189	0,178	—	0,153	—	0,128	0,105	0,083	0,063
	100	0,133	0,124	—	0,106	—	0,089	0,072	0,058	0,045
	200	0,063	0,056	—	0,045	—	0,035	0,026	0,019	0,013
	280	0,030	0,025	—	0,016	—	0,008	0,001	—0,005	—0,011

	Temp. °C	Presiune în atm								
		0	1	10	20	40	60	72,9	80	100
		μ în °C/atm								
CO_2	—53	2,286	2,304	—0,029	—0,030	—0,032	—0,034	—0,035	—0,036	—0,038
	—33	1,860	1,870	1,974	—0,007	—0,007	—0,008	—0,008	—0,008	—0,008
	—13	1,538	1,541	1,574	1,638	0,011	0,010	0,010	0,010	0,009
	—3	1,405	1,406	1,416	1,456	0,027	0,025	0,032	0,022	0,020
	+7	1,290	1,290	1,285	1,292	1,347	0,052	0,045	0,043	0,036
	17	1,192	1,190	1,175	1,164	1,153	0,116	0,100	0,082	0,062
	27	1,107	1,105	1,084	1,060	1,018	0,968	0,215	0,165	0,101
	30,9	1,078	1,074	1,051	1,024	0,974	0,910	0,605	0,242	0,122
	37	1,036	1,032	1,006	0,977	0,916	0,844	0,755	0,610	0,159
	47	0,971	0,967	0,938	0,905	0,836	0,757	0,690	0,638	0,357
	57	0,914	0,910	0,880	0,845	0,772	0,693	0,633	0,595	0,449
	67	0,864	0,860	0,829	0,795	0,721	0,543	0,587	0,555	0,450
	77	0,820	0,815	0,785	0,750	0,678	0,602	0,550	0,521	0,434
	97	0,742	0,734	0,710	0,678	0,616	0,541	0,492	0,471	0,400
	127	0,648	0,644	0,621	0,595	0,538	0,479	0,441	0,423	0,364

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-h. Coeficienţi de dilataţie termică ai gazelor, sub presiune constantă

In tabelă se redau pentru câteva gaze, la diverse presiuni, valorile numerice ale coeficientului $1/A$ în ecuaţia:

$$v = v_0 \left(1 + t \frac{1}{A} \right)$$

(v. ecuaţia 6 în notele la tabelele VI-2). Coeficientul de dilataţie variază atât cu temperatura cât şi cu presiunea. Când în coloana de temperaturi apare un interval de temperatură se redă coeficientul mediu valabil pentru acel interval.

Gaz	Temp. °C	Presiune cm Hg	Coeficient
Acetilenă	0	76,0	0,003772
Acetilenă	0...100	76,0	3739
Aer	0...100	76,0	3670
Aer	0...100	100,1	36728
Amoniac	0	76,0	3860
Amoniac	0...100	76,0	3800
Apă, vapori de	0...119	76,0	4187
Apă, vapori de	0...141	76,0	4189
Apă, vapori de	0...162	76,0	4071
Apă, vapori de	0...200	76,0	3938
Apă, vapori de	0...247	76,0	3799
Azot	0	76,0	3673
Azot	0...100	76,0	3671
Azot, *proto*xid	0...100	76,0	3719
Carbon, oxid	0...100	76,0	3669
Carbon, *bi*oxid	0	76,0	3751
Carbon, *bi*oxid	0...100	76,0	3723
Carbon, *bi*oxid	0...20	51,8	37128
Carbon, *bi*oxid	0...40	51,8	37100
Carbon, *bi*oxid	0...100	51,8	37073
Carbon, *bi*oxid	0...20	99,8	37602
Carbon, *bi*oxid	0...100	99,8	37410
Carbon, *bi*oxid	0...20	137,7	37972
Carbon, *bi*oxid	0...100	137,7	37703
Carbon, *bi*oxid	0...7,5	2621,0	1097
Carbon, *bi*oxid	64...100	2621,0	6574
Cian	0	76,0	396
Cian	0...100	76,0	387
Clor	0	76,0	3900
Clor	0...100	76,0	3830
Clorhidric, acid	0	76,0	3770
Clorhidric, acid	0...100	76,0	3734
Hidrogen	0...100	100,0	36600
Hidrogen	0...100	200,0 atm	332
Hidrogen	0...100	400,0 atm	295
Hidrogen	0...100	600,0 atm	261
Hidrogen	0...100	800,0 atm	242

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-h (continuare)

Gaz	Temp. °C	Presiune cm Hg	Coeficient
Oxigen	0...100	100,0 atm	0,00486
Oxigen	0...100	200,0 atm	534
Oxigen	0...100	400,0 atm	459
Oxigen	0...100	600,0 atm	357
Oxigen	0...100	800,0 atm	288
Oxigen	0...100	1000,0 atm	241
Sulf, *bi*oxid	0...100	76,0	3903
Sulf, *bi*oxid	—	98,0	3980

VI-2-i. Coeficienţi de creştere de presiune ai gazelor sub volum constant

In tabelă se redau, pentru câteva gaze la diverse presiuni, valorile numerice ale coeficientului $1/A$ în ecuaţia:

$$p = p_0\left(1 + t\frac{1}{A}\right)$$

(analoagă ecuaţiilor 3 şi 6 din notele la tabelele VI-2).

Gaz	Temp. °C	Presiune cm Hg	Coeficient
Acetilenă	0	76,0	0,003741
Acetilenă	0...100	76,0	3726
Aer	—	0,6	37666
Aer	—	1,3	37127
Aer	—	10,0	36630
Aer	—	25,4	36580
Aer	—	75,2	36660
Aer	0...100	100,1	36744
Aer	—	76,0	36650
Aer	—	200,0	36903
Aer	—	2000,0	38866
Aer	—	10000,0	4100
Amoniac	0	76,0	3800
Amoniac	0...100	76,0	3770
Argon	—	51,7	3668
Azot	0	76,0	3672
Azot	0...100	76,0	3672
Azot	13...132	0,06	3021
Azot	9...133	0,53	3290
Azot	0...20	100,2	36754
Azot	0...100	100,2	36744
Azot, *proto*xid	—	76,0	3676
Carbon, oxid	—	76,0	36667
Carbon, *bi*oxid	0...20	51,8	36985

Scanned with OKEN Scanner

VI-2-i (continuare)

Gaz	Temp. °C	Presiune cm Hg	Coeficient
Carbon, *bioxid*	0...40	51,8	36972
Carbon, *bioxid*	0...100	51,8	36981
Carbon, *bioxid*	0...20	99,8	37335
Carbon, *bioxid*	0...100	99,8	37262
Carbon, *bioxid*	0...100	100,0	37248
Carbon, *bioxid*	0	76,0	3724
Carbon, *bioxid*	0...100	76,0	3714
Cian	0	76,0	3870
Cian	0...100	76,0	3830
Clorhidric, acid	—	76,0	3740
Clorhidric, acid	0...100	76,0	3721
Etan	0	76,0	3780
Etan	0...100	76,0	3750
Heliu	—	56,7	3665
Hidrogen	0	76,0	3663
Hidrogen	0...100	76,0	3664
Hidrogen	16...132	0,0077	3328
Hidrogen	15...132	0,025	3623
Hidrogen	12...105	0,47	3656
Hidrogen	0...100	100,0	36626
Metan	0	76,0	3680
Metan	0...100	76,0	3678
Oxigen	0	76,0	3673
Oxigen	0...100	76,0	3672
Oxigen	11...132	0,007	4161
Oxigen	9...132	0,25	3984
Oxigen	11...132	0,51	3831
Oxigen	—	1,9	36683
Oxigen	—	18,5	36690
Sulf, *bioxid*, SO_2	—	76,0	3845

Note la tabelele VI-2. Relaţii presiune-volum-temperatură la fluide. *1. Gaze ideale.* Cercetarea mai veche a gazelor a condus la stabilirea experimentală a următoarelor două legi simple :

$$pv = k_1 \text{ (legea Boyle-Mariotte)}, \tag{1}$$

$$v = k_2 T \text{ (legea lui Gay-Lussac)}, \tag{2}$$

în care p este presiunea, v, volumul gazului, k_1 este o constantă la o temperatură dată, iar k_2 o constantă la o presiune dată (cantitatea de gaz fiind, în ambele cazuri, constantă).

Pentru o variaţie a presiunii la volum constant (şi cantitate de gaz constantă) este valabilă expresia :

$$p = k_3 T. \tag{3}$$

Ecuaţia aceasta este conţinută în (1) şi (2).

Legea exprimată prin ecuaţia (2) ridică problema scării de temperatură folosită. Ecuaţia (2) serveşte în realitate pentru definirea scării de temperatură. Să admitem

Scanned with OKEN Scanner

că în locul scării de temperatură nedefinită încă, ale cărei grade au fost notate, în ecuația de mai sus cu T, se folosește scara Celsius (în care intervalul de temperatură dintre punctul de topire și punctul de fierbere al apei pure, la presiunea de 760 mm, se împarte în 100 de grade); să admitem că valorile numerice în scara Celsius, t, sunt mai mici decât gradele T cu un număr de grade A, așa încât:

$$T = t + A. \tag{4}$$

Ecuația (2) devine astfel:

$$v = k_2 (t + A). \tag{5}$$

Dacă se notează volumul de gaz, la $t = 0\,°C$, cu v_0, atunci valoarea constantei $k_2 = v_0/A$, iar ecuația (5) se poate scrie:

$$v = \frac{v_0}{A}(t + A) = v_0 \left(1 + t \frac{1}{A} \right). \tag{6}$$

Așa dar, când se ridică temperatura cu 1°, volumul gazului se mărește cu v_0/A. Pentru starea de gaz ideal, după cele mai exacte măsurători, factorul:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{273{,}160} = 0{,}0036610. \tag{7}$$

In consecință temperatura în grade Celsius: $t = -273{,}160°$ corespunde la $T = 0\,°K$ (grade Kelvin sau grade absolute). Prin aceasta se definește o nouă scară de temperatură, bazată pe ipoteza (ce nu se verifică în fapt) că gazele se dilată și la temperaturi foarte joase, după aceeași lege ca și la temperatura camerei sau la temperaturi mai înalte. Este evident că un grad în scara Celsius este egal cu un grad în scara absolută.

Prin introducerea temperaturii Celsius se poate obține și din ecuația (3) o ecuație analoagă ecuației (6).

Legea lui Gay-Lussac oferă mijlocul cel mai exact pentru măsurarea temperaturii. Pentru aceasta sau se măsoară volumul unui gaz, menținut la presiune constantă și se aplică ecuația (2), sau se măsoară presiunea unui gaz închis într'un volum constant și se aplică ecuația (3) (termometre de gaz). In practică se utilizează termometre de volum constant, umplute cu azot pentru temperaturi mai mari de 100 °C și cu hidrogen pentru temperaturi mai joase. Pentru temperaturi foarte joase se utilizează termometre umplute cu heliu la presiune scăzută, căci legile gazelor nu sunt valabile decât atunci când gazul se află departe de punctul său de lichefiere (pentru detalii v. tratatele de fizică). Se poate demonstra că scara de temperaturi, definită pe baza legii lui Gay-Lussac, este identică scării de temperaturi dedusă în termodinamică.

Un alt avantaj al legii lui Gay-Lussac rezidă în recunoașterea faptului că *toate* gazele, în stare ideală, prezintă aceeași variație a volumului față de variația temperaturii.

Combinarea ecuațiilor (1) și (2) duce la relația:

$$pv = kT, \tag{8}$$

în care valoarea constantei k depinde de unitățile folosite pentru a exprima presiunea, iar volumul mai depinde și de cantitatea de gaz considerată. După legea lui Avogadro, volume egale ale tuturor gazelor, la aceeași temperatură și presiune, conțin același număr de molecule. In consecință, un mol (v. definiția molului în secțiunea X) din orice gaz în stare ideală, la o temperatură și presiune dată, va ocupa un anumit volum, *volumul molar*, V, același pentru toate gazele. Dacă ne referim deci la un mol de gaz ideal, constanta k din ecuația (8) va avea aceeași valoare pentru toate gazele. Această constantă numită deobicei *constanta gazelor*, se indică prin simbolul R, iar ecuația (8) ia cunoscuta formă a *ecuației de stare a gazelor ideale* sau *legea gazelor*:

$$pV = RT. \tag{9}$$

Dacă, în loc de un singur mol se consideră n moli de gaz, ocupând volumul v, legea gazelor capătă forma generală:

$$pv = nRT. \tag{10}$$

Dacă aceşti n moli de gaz au masa m şi gazul are greutatea moleculară M (cum $n = m/M$) se ajunge la relaţia:

$$pv = \frac{m}{M} RT, \tag{11}$$

care, după cum se ştie, poate fi folosită pentru determinarea greutăţii moleculare.

Toate aceste ecuaţii se aplică numai *aproximativ* la gazele reale. Abaterile gazelor reale dela aceste legi simple sunt cu atât mai mari, cu cât densitatea lor este mai mare, sau cu cât presiunea lor este mai mare şi temperatura lor mai scăzută. Legile gazelor reprezintă deci un caz limită pentru presiuni joase şi temperaturi înalte. Se numeşte un *gaz ideal* un gaz căruia i se aplică exact ecuaţia (9) şi ecuaţiile din care aceasta derivă. Toate gazele reale se pot apropia mai mult sau mai puţin de starea gazului ideal, fără a o atinge niciodată. Concepţia de gaz ideal este totuşi de mare utilitate din cauza simplicităţii ecuaţiilor care definesc acest gaz şi din cauza faptului că el reprezintă comportarea gazelor reale cu suficientă exactitate pentru un număr mare de condiţii apărând în practică.

Starea ideală se mai defineşte prin aceea că energia internă a gazului este independentă de presiune şi volum, fiind numai funcţie de temperatură (legea lui Joule); în consecinţă, în această stare efectul Joule-Thomson este zero.

2. Constanta gazelor, R. Valoarea constantei R depinde de unităţile în care sunt exprimate V şi p. Dacă p se exprimă în atmosfere (fizice) şi se admite că, pentru un gaz ideal, la 0 °C şi $p = 1$ atm:

$$V = 22{,}4140 \text{ litri},$$

atunci:

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{(1)\,(22.4140)}{273{,}16} = 0{,}0820544 \text{ litri·atm/grad mol}.$$

După cum se vede, mărimea R are dimensiunea unei energii şi ea se poate exprima şi în alte unităţi de energie, de exemplu:

$$R = 8{,}31439 \text{ joul (abs)/grad·mol}$$
$$R = 1{,}98647 \text{ cal/grad·mol}$$

(v. şi tabela X-5).

3. Factori de compresibilitate. a. Abaterile unui gaz real dela comportarea ideală*) se pot exprima printr'un factor *de compresibilitate* (numit mai corect *factor de neidealitate*), definit prin expresia următoare (valabilă pentru un mol de gaz):

$$z = \frac{pV}{RT}. \tag{12}$$

Pentru un gaz ideal, în orice condiţii, z este egal cu unitatea; în realitate, cu excepţia presiunilor foarte joase, z diferă de unitate şi variază cu presiunea şi cu temperatura. In alăturata diagramă (fig. 1) se redă variaţia factorului de compresibilitate, z, al

*) Un alt mod de a exprima neidealitatea unui gaz este prin intermediul coeficientului de dilataţie $1/A$ din ecuaţia (6). Asemenea coeficienţi de dilataţie pentru gaze reale sunt indicaţi în tabelele VI-2-h şi VI-2-i.

azotului, în funcție de presiune, cu temperatura drept parametru. După cum se vede, la temperaturi joase, factorii de compresibilitate scad întâi, spre a crește apoi cu presiunea. La temperaturi mai înalte, creșterea începe dela presiunile cele mai joase, fără apariția unui minimum. Heliul și hidrogenul arată această comportare din urmă chiar la temperaturi joase.

Exemplu de calcul 1. Să se calculeze volumul, v, ocupat de 10 moli de azot, la 200 °C și 400 atm.

Rezolvare:

$$v = nV, \tag{13}$$

în care n = numărul de moli.

Din diagramă se citește: $z = 1{,}24$. Introducând în (12):

$$v = \frac{nzRT}{p} = \frac{(10)(1{,}24)(0{,}082)(473)}{400} = 1{,}202 \text{ litri.}$$

În cazul comportării ca gaz ideal volumul ocupat ar fi de 0,9696 litri, după cum rezultă din aplicarea ecuației (10).

Exemplu de calcul 2. Să se calculeze presiunea p, produsă de 10 moli de azot, la 200 °C, comprimați într'un volum $v = 1{,}20$ litri.

Rezolvare grafică:

$$z = \frac{pv}{nRT} = \frac{p\,1{,}20}{10 \times 0{,}082 \times 473} = 0{,}00311\,p.$$

Ecuația aceasta reprezintă în diagrama din fig. 1, o dreaptă trecând prin origină ($p = 0$ și $z = 0$) și printr'un punct ales arbitrar; de exemplu pentru $p = 600$ atm, $z = 0{,}00311 \times 600 = 1{,}87$. Cum origina coordonatelor nu este trecută în diagramă, se calculează un al doilea punct al dreptei; pentru $z = 0{,}8$, $p = 0{,}8/0{,}00311 = 257$ atm. Dreapta unind cele două puncte taie isoterma de 200 °C, în dreptul presiunii de 400 atm, care este presiunea căutată.

b. Se utilizează adesea un alt factor de compresibilitate, definit pentru un mol de gaz prin ecuația:

$$f = \frac{pV}{p_n V_n}, \tag{14}$$

în care $p_n V_n$ este produsul pV în condiții normale ($t = 0$ °C, $p = 1$ atm). Dacă presiunea se exprimă în atmosfere și volumul în raport cu volumul molar în condiții normale, V_n, luat ca unitate, atunci:

$$f = pV. \tag{15}$$

Relația între cei doi factori de compresibilitate este redată prin:

$$z = f z_n \frac{273{,}16}{T}, \tag{16}$$

în care z_n este factorul de compresibilitate definit prin ecuația (12), pentru condițiile normale (0 °C și 1 atm). Cum z_n nu diferă decât puțin de unitate, pentru multe calcule inginerești se poate admite:

$$z = f \frac{273{,}16}{T}. \tag{17}$$

Când se urmărește cea mai mare exactitate, nu se mai poate admite că legea gazelor ideale mai este valabilă la presiunea de o atmosferă, ci numai la limita când

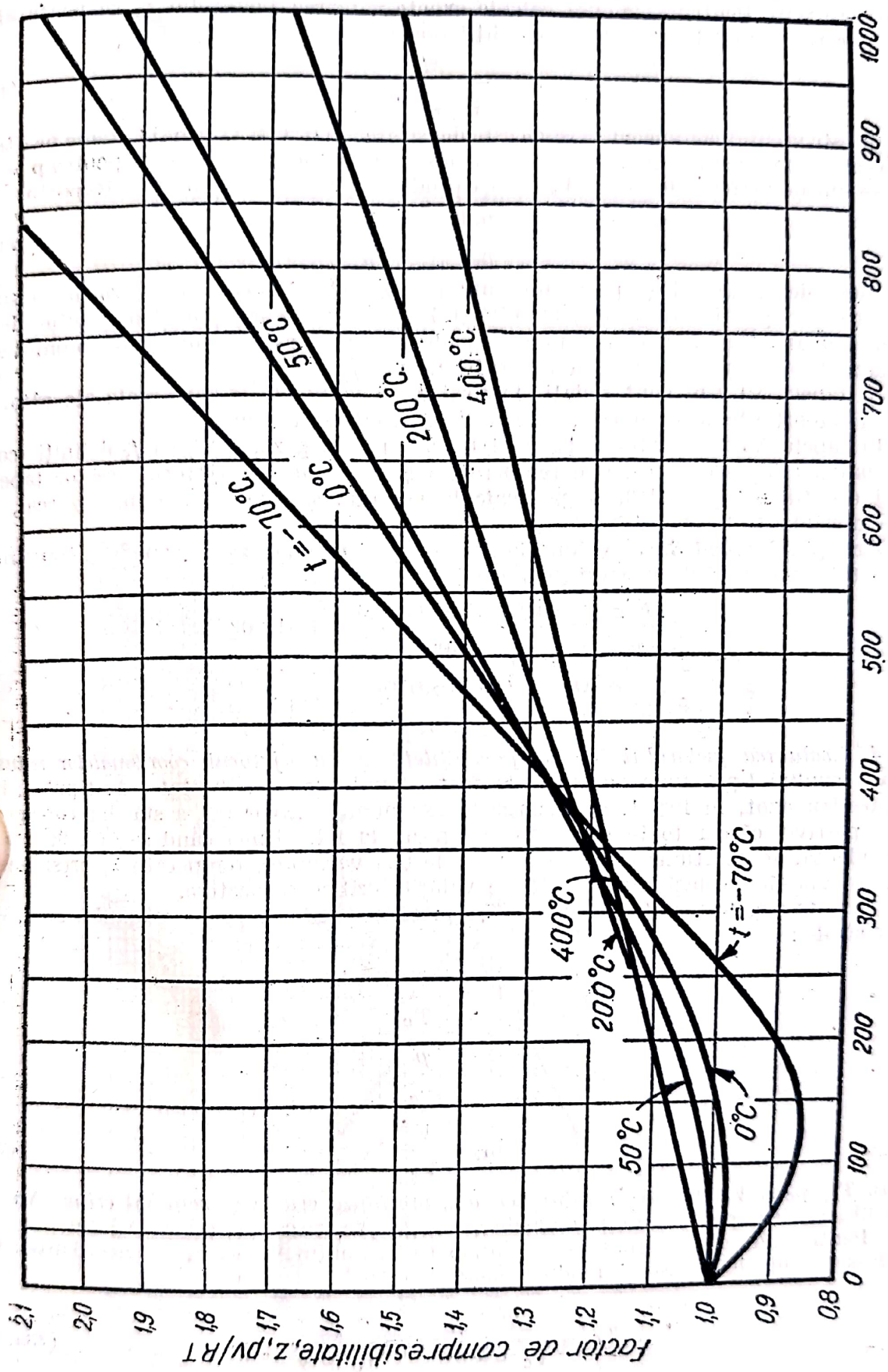

Factor de compresibilitate, z, pv/RT
2,1
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Presiune, Atm
t = -70°C
0°C
50°C
200°C
400°C
400°C
200°C
50°C
0°C
t = -70°C

Fig. 1.

p tinde spre zero. Pentru asemenea calcule exacte valoarea factorului z_n se poate afla prin măsurarea densității gazului în condiții normale:

$$z_n = \frac{M}{\rho_n \ 22{,}41}, \tag{18}$$

în care M este greutatea moleculară și ρ_n este densitatea la 0 °C și 1 atm, în grame pe litru.

O altă cale constă în extrapolarea grafică sau analitică, a valorilor pV pentru $p = 0$. Se obține astfel valoarea p_0V_0, adică produsul pV la limita $p = 0$. Raportul:

$$f_0 = \frac{p_0V_0}{p_nV_n} = \frac{1}{z_n} \tag{19}$$

(reprezentat de multe ori și prin simbolul: $1 + \lambda$) este, întocmai ca și z_n, o măsură pentru abaterea gazului respectiv, la 0 °C și 760 mm, dela comportarea gazului ideal. Volumul ocupat de un gaz real, la presiunea de 1 atm, se află înmulțind volumul gazului ideal, la aceeași presiune și temperatură, cu $1/f_0 = z_n$.

In tabela VI-2-b sunt redați factorii f_0 și volumele molare reale ale câtorva gaze mai importante, pentru condițiile normale (0 °C și 1 atm).

In tabela VI-2-c sunt redați, pentru mai multe gaze, factorii f, definiți conform ecuației (15), pentru diferite temperaturi și presiuni. Cu ajutorul acestor tabele, folosind ecuațiile (15) și (13), se pot calcula volumul și densitatea unui gaz real, la diferite presiuni și temperaturi.

Exemplu de calcul 3. Ce volum, în litri, ocupă 10 moli de azot la 200 °C și 400 atm? Ce densitate are azotul în aceste condiții?

$$v = \frac{nfV_n}{p} = \frac{(10)\,(2{,}146)\,(22{,}404)}{400} = 1{,}202 \text{ litri}$$

$$\rho = \frac{n \cdot M}{v} = \frac{(10)\,(28{,}016)}{1{,}202} = 233{,}1 \text{ g/l}.$$

4. Evaluarea factorului de compresibilitate, z, cu ajutorul coordonatelor reduse. Pentru a suplini lipsa unor grafice ale factorilor de compresibilitate, de tipul celui redat, pentru azot, în fig. 1, se recurge la așa numita „teoremă a stărilor corespondente", potrivit căreia toate gazele se comportă la fel, atunci când se află în stare corespondentă, adică atunci când două din cele trei variabile, temperatură, presiune și volum, se află în același raport față de valorile critice respective.

Se definesc, *temperatura redusă*, T_r, *presiunea redusă*, p_r, și *volumul redus*, V_r, prin ecuațiile:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \tag{20}$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \tag{21}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}, \tag{22}$$

în care T_c, p_c și V_c sunt *temperatura critică*, *presiunea critică* și *volumul critic*. Aceste constante critice, pentru un număr de substanțe se găsesc în tabela VI-2-d.

Pentru hidrogen, heliu și neon, s'a găsit că se obțin valori mai concordante, definindu-se condițiile reduse în modul următor:

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8}\ ;\ p_r = \frac{p}{p_c + 8}. \tag{23a, b}$$

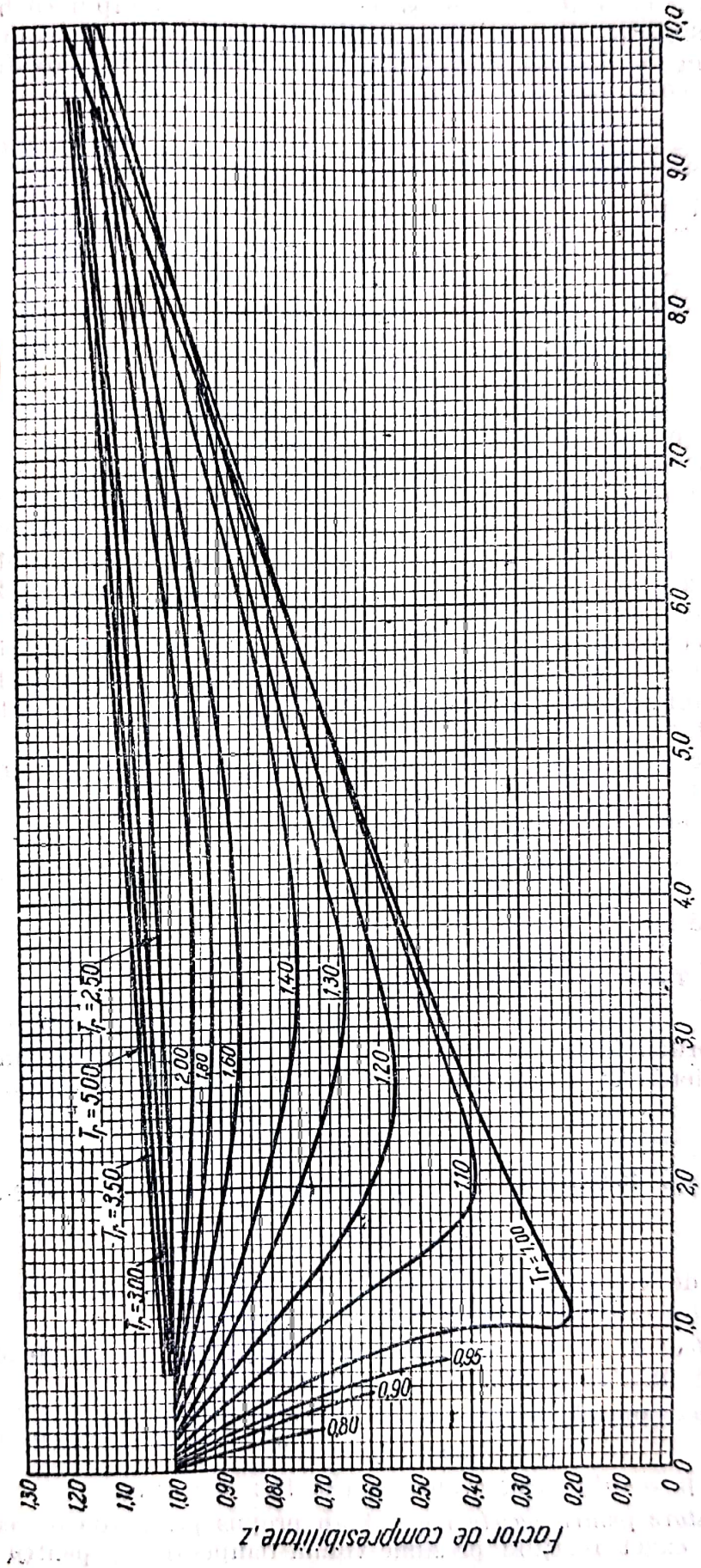

Presiune redusă, p_r
Factor de compresibilitate, z
$T_r = 2,50$
$T_r = 5,00$
$T_r = 3,50$
$T_r = 3,00$
2,00
1,80
1,60
1,40
1,30
1,20
1,10
$T_r = 1,00$
0,95
0,90
0,80
0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10,0
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
1,00
1,10
1,20
1,30

Fig. 2.

In conformitate cu cele de mai sus se consideră, de exemplu că hidrogenul, la —190,7 °C (sau $T = 82{,}4$ °K) și 2,08 atm, se află în stare corespondentă și, în consecință, va avea aproximativ aceleași proprietăți termodinamice, ca bioxidul de carbon la 335,3 °C (sau $T = 608{,}4$ °K) și la 7,30 atm. Intr'adevăr pentru hidrogen:

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} = \frac{82{,}4}{33{,}2 + 8} = 2{,}0\,; \quad p_r = \frac{p}{p_r + 8} = \frac{2{,}80}{12{,}8 + 8} = 0{,}1,$$

pentru bioxid de carbon:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{608{,}4}{304{,}2} = 2{,}0\,; \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{7{,}30}{73{,}0} = 0{,}1.$$

La aceste presiuni p și temperaturi T ambele gaze se află în aceleași condiții reduse.

Prin introducerea coordonatelor reduse, se realizează o importantă simplificare, căci în loc de a avea nevoie de o diagramă de tipul discutat mai sus pentru fiecare gaz, se poate utiliza o singură diagramă pentru toate gazele. In fig. 2 este redată variația factorului de compresibilitate, z, în funcție de temperaturi reduse și de presiuni reduse variind între 0 și 10; fig. 3 reprezintă aceeași variație pentru presiuni mai mari. Aceste două diagrame au fost desenate pe baza datelor celor mai exacte din literatură, folosindu-se valorile experimentale a aproximativ 20 de gaze reale. In 263 de cazuri cercetate, abaterile valorilor calculate cu ajutorul graficelor, față de valorile determinate experimental, pentru 18 gaze, au fost de circa 2%. Cele mai mari abateri s'au găsit la amoniac, unde ele sunt în medie de 7%, ajungând până la 15%. Pentru multe calcule inginerești, volumele, temperaturile și presiunile calculate cu ajutorul figurilor 2 și 3 vor fi suficient de exacte.

Exemplu de calcul 4. Să se calculeze volumul, v, ocupat de 10 moli de azot, la 200 °C și 400 atm.

Rezolvare: In tabela VI-2-d se găsește pentru azot:

$$T_c = -147{,}1\ °C = 126\ °K; \quad p_c = 33{,}6\ \text{atm}.$$

De aci urmează:

$$T_r = \frac{473}{126} = 3{,}75\,; \quad p_r = \frac{400}{33{,}6} = 11{,}9.$$

Deși aceste coordonate reduse cad în regiunea marginală a diagramei din fig. 3, se apreciază cu suficientă siguranță:

$$z = 1{,}25.$$

Aplicând aceeași formulă ca în exemplul de calcul 1, se găsește:

$$v = 1{,}224.$$

Abaterea față de valoarea exactă ($v = 1{,}202$, aflată în exemplul de calcul 3, cu date experimentale) este de +0,022 litri sau +1,8%.

Exemplu de calcul 5. Să se calculeze presiunea p produsă de 10 moli de azot, la 200 °C, comprimați într'un volum $v = 1{,}20$ litri.

Rezolvare: După cum s'a arătat la p. g. 1288:

$$z = 0{,}00311\ p = 1{,}25,$$

deci: $p = 401{,}9$ atm (valoarea exactă: 400 atm).

5. Ecuații de stare pentru gazele reale. S'au propus peste 100 de ecuații având drept scop să redea exact relațiile presiune-volum-temperatură, pentru gazele reale.

(Un exemplu de asemenea ecuație este relația 12.) Niciuna dintre aceste ecuații nu este pe deplin satisfăcătoare.

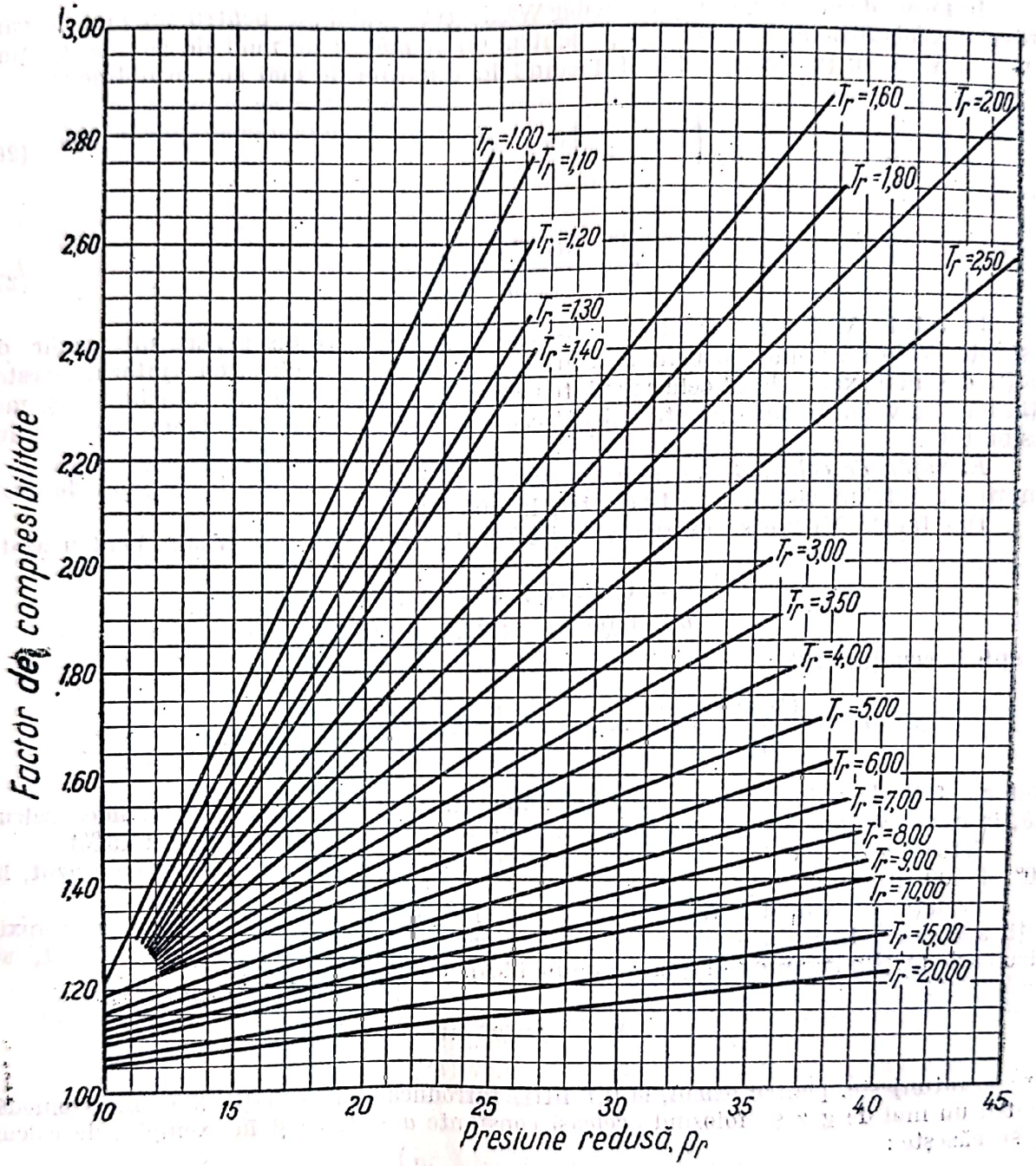


Fig. 3.

Se redă aici ecuația lui van der Waals, una dintre cele mai vechi, interesantă prin implicațiile ei teoretice :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{24}$$

sau

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \tag{25}$$

în care a și b sunt constante caracteristice pentru fiecare gaz (pentru semnificațiile lor fizice v. tratatele de chimie fizică). Când presiunea este foarte mică ($V \to \infty$) ecuația devine $pV = RT$; la presiune mică, gazul se comportă ideal.

In forma de mai sus, ecuația van der Waals este valabilă pentru un mol de gaz. Pentru a generaliza această ecuație, pentru un număr n de moli de gaz, se va ține seama că $V = v/n$ (v. ecuația 13). Inlocuind în ecuațiile de mai sus se obține:

$$\left(p + \frac{n^2a}{v^2}\right)(v - nb) = nRT \tag{26}$$

sau

$$p = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{n^2a}{v^2}. \tag{27}$$

In tabela VI-2-e sunt redate constantele van der Waals pentru un număr de substanțe. Valorile numerice pentru volume și presiuni, calculate cu ajutorul acestor ecuații, deși mai exacte decât cele calculate prin legea gazelor ideale, coincid totuși mai puțin bine cu valorile experimentale decât cele obținute prin metoda factorilor de compresibilitate.

Exemplu de calcul 6. Să se calculeze presiunea p produsă de 10 moli de azot, comprimați într'un volum $v = 1{,}20$ litri, la 200 °C.

Din tabela VI-2-e se extrag valorile constantelor van der Waals, pentru azot:

$$a = 0{,}00277 \times 503 = 1{,}39$$
$$b = 0{,}001747 \times 22{,}4 = 0{,}0392.$$

Se aplică ecuația (27):

$$p = \frac{(10)\,(0{,}082)\,(473)}{1{,}20 - (10)\,(0{,}039)} - \frac{(100)\,(1{,}39)}{(1{,}2)^2} = 382{,}3 \text{ atm.}$$

Abaterea față de valoarea experimentală (400 atm) este de $-4{,}5\,\%$; presiunea calculată, în cazul comportării ca gaz ideal, ar fi de 322 atm (eroare circa $-19{,}5\,\%$).

Exemplu de calcul 7. Să se calculeze volumul, v, ocupat de 10 moli de azot, la 200° și 400 atm.

Ecuația lui van der Waals fiind cubică față de v, se caută soluția prin aproximații succesive. In lipsa oricărei indicații cu privire la valoarea volumului căutat, se calculează în primă aproximație, volumul ideal, după $pV = RT$:

$$V = 0{,}09696 \text{ litri,}$$

care se rotunjește, pentru calcul, la 0,1 litri. Introducând în ecuația (25), mai comodă pentru un mol de gaz și folosind aceleași constante a și b, ca și în exemplul de calcul 6, se găsește:

$$p = 496{,}8 \text{ atm.}$$

Valoarea aceasta fiind prea mare, deci volumul ales prea mic, se fac alte aproximații:

$V = 0{,}15$	$p = 277{,}6$	$V = 0{,}115$	$p = 405{,}0$
$V = 0{,}125$	$p = 361{,}9$	$V = 0{,}116$	$p = 400{,}7$
$V = 0{,}120$	$p = 382{,}3$	$V = 0{,}1162$	$p = 400{,}0$

Scanned with OKEN Scanner

(Rezultatul final poate fi apreciat cu suficientă precizie şi prin interpolare liniară între două valori apropiate, de ambele părţi ale valorii exacte.)

Volumul ocupat de 10 moli $= v = 10$ $V = 1{,}162$ litri.

Din cele de mai sus rezultă că ecuaţia lui van der Waals este numai aproximativă, aşa că ea nu se utilizează decât în calcule preliminare, când lipsesc date mai exacte.

6. Ecuaţia de stare „redusă". Intre constantele critice şi constantele van der Waals există următoarele relaţii:

$$V_c = 3b, \tag{28}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \tag{29}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \tag{30}$$

Cu ajutorul acestor ecuaţii se pot calcula coordonatele punctului critic, din constantele a şi b ale ecuaţiei. In practică se inversează acest procedeu şi se calculează constantele a şi b, din valorile T_c şi p_c, determinate experimental:

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{R^2T_c^2}{p_c}, \tag{31}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}. \tag{32}$$

Pe această cale sunt calculate constantele a şi b din tabela VI-2-c.

Combinând ecuaţiile (28), (29) şi (30) se găseşte că:

$$\frac{p_cV_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \tag{33}$$

Cu alte cuvinte, factorul de compresibilitate, z, la punctul critic, are pentru toate gazele, aceeaşi valoare. (Cum pentru gazele ideale, $z = 1$, este evident că ecuaţia 33 redă mai exact comportarea reală a gazelor decât legea gazelor ideale.) Ecuaţia (33) permite să se calculeze oricare dintre constantele critice, dacă sunt cunoscute celelalte două. Valorile aflate astfel sunt aproximative; în realitate, factorul de compresibilitate, la punctul critic, variază considerabil la diferitele gaze.

Introducând în ecuaţia (24) valorile pentru a, b şi R, aşa cum acestea rezultă din ecuaţiile (31), (32) şi (33), se obţine *ecuaţia van der Waals „redusă"*:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \tag{34}$$

în care p_r, V_r şi T_r sunt variabilele de stare reduse, aşa cum au fost definite prin ecuaţiile (20), (21) şi (22). In această ecuaţie, constantele individuale ale fiecărui gaz dispar, aşa că ecuaţia este aplicabilă tuturor gazelor. Toate gazele se comportă asemănător atunci când sunt considerate la aceleaşi fracţiuni din valorile proprietăţilor lor critice, adică atunci când se află în stări corespondente. Astfel, teoria stărilor corespondente care s'a utilizat mai sus, se bazează pe ecuaţia de stare a lui van der Waals, fiind valabilă numai în limitele în care această ecuaţie se aplică unui gaz real.

7. Ecuația de stare a lui Berthelot. O ecuație de stare cu două constante, mult asemănătoare ecuației van der Waals, a fost propusă de Berthelot:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2}. \qquad (35)$$

Deși exactitatea valorilor numerice obținute prin această ecuație nu întrece pe a celor calculate prin ecuația van der Waals, ecuația lui Berthelot redusă este de mare utilitate în calcule termodinamice, fiind singura ecuație de stare integrabilă (pentru amănunte v. tabela VI-12).

8. O ecuație de stare exactă. Deosebit de interesantă este următoarea ecuație:

$$p = \frac{RT\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right)}{V^2}\left[V + B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right] - \frac{A_0}{V^2}\left(1 - \frac{a}{V}\right), \qquad (36)$$

în care a, A_0, b, B_0 și c sunt constante empirice determinate din date experimentale. Ecuația aceasta este excepțional de exactă, atâta timp cât este aplicată în limitele temperaturilor și presiunilor pentru care au fost evaluate cele cinci constante. Erorile medii au fost găsite de 0,18 %, în cazul a zece gaze și cad deci în limitele erorilor experimentale.

Exemplu de calcul 8. Să se calculeze presiunea, p, produsă de 10 moli de azot, comprimați într'un volum $v = 1{,}20$ litri, la 200 °C.

Din tabela VI-2-f (pag. 1281) se extrag valorile constantelor:

$A_0 = 1{,}2517$ $\quad b = -0{,}025587$
$a = 0{,}01866$ $\quad c = 6{,}16 \cdot 10^4$.
$B_0 = 0{,}04603$

Se introduc aceste valori în ecuația (36), înlocuindu-se V, prin v/n (conform ecuației 13); se găsește:

$$p = 398{,}4 \text{ atm.}$$

Eroarea este de $-1{,}6$ atm ($= 0{,}4\,\%$) față de valoarea calculată pe baza coeficienților de compresibilitate (400 atm; v. exemplul de calcul 3).

VI-3. COEFICIENȚI DE DILATAȚIE TERMICĂ ȘI COMPRESIBILITATE LA SOLIDE ȘI LICHIDE

VI-3-a. Coeficienți de dilatație termică liniară, α. Solide

Valorile din tabelă reprezintă creșterea în lungime a unității de lungime (măsurate la 0 °C) pe grad.

Material	Temp. °C	$\alpha \cdot 10^6$
Alamă turnată	0...100	18,75
sârmă	0...100	19,30
66 Cu; 34 Zn	20	18,9
97 Cu; 2,97 Zn; 0,01 Pb; 0,02 Fe	25...100	16,9
laminată la rece	25...300	17,7
turnată	25...100	17,2
90,26 Cu; 9,7 Zn; 0,01 Pb; 0,03 Fe	25...100	17,5

VI-3-a (continuare)

Material	Temp. °C	$\alpha \cdot 10^6$
Alamă laminată la rece	25...300	18,1
turnată	25...100	17,4
80,02 Cu; 19,89 Zn; 0,05 Pb; 0,03 Fe laminată la rece	25...100	18,0
	25...300	19,1
turnată	25...100	17,9
Alamă de arcuri 72,02 Cu; 27,95 Zn	25...100	18,5
0,01 Pb; 0,02 Fe laminată la rece	25...300	19,8
turnată	25...100	18,3
Alamă comercială 64,81 Cu; 34,92 Zn;	25...100	19,0
0,24 Pb; 0,03 Fe; laminată la rece	25...300	20,2
turnată	25...100	18,9
Alamă de strung 62,33 Cu; 35,04 Zn	25...100	19,1
2,57 Pb; 0,06 Fe laminată la rece	25...300	20,4
turnată	25...100	19,0
Aliaj de imprimerie	17...254	19,52
Alumină, Al_2O_3	25...900	8,7
Aluminiu	—191...+16	18,35
	20	25,5
	40	23,13
	600	31,50
99,95 %	20...100	23,8
	20...300	25,7
	20...600	28,7
comercial	20...100	24,0
	20...300	26,7
	20...600	28,7
Aluminiu, bronz de	20	17,0
Aluminiu-Beriliu, aliaj		
10 % Be	20...100	21,4
	20...300	23,3
	20...500	25,4
32,7 % Be	20...100	17,9
	20...300	20,6
	20...500	22,3
Aluminiu-Cupru, aliaj		
10 % Cu	20...100	22,4
	20...300	28,3
	20...500	27,7
Aluminiu-Siliciu, aliaj 10 % Si	20...100	21,1
	20...300	22,9
Aluminiu-Zinc, aliaj 12 % Zn	20...100	24,9
	20...300	28,1
97 % Zn	20...100	27,5
	20...200	29,6
Antimoniu	—180...+13	10,23
	20	12,0
	15...101	10,88
paralel cu axa	10...90	17,30
perpendicular pe axă	10...90	8,28

VI-3-a (continuare)

Material	Temp. °C	$\alpha \cdot 10^6$
Ardezie	20	6,0...10,0
Argentan 60 Cu; 15 Ni; 25 Zn	0...100	18,36
Argint	—191...+16	17,04
	20	18,8
Arsen	10—90	3,86
Aur	—183...+16	13,2
	16...100	14,3
Aur-Cupru, aliaj, 67 Au; 33 Cu	0...100	15,52
Aur-Platină, aliaj, 67 Au; 33 Pt	0...100	15,23
Bachelită	20...60	22
Bauxită, cărămidă de	25...100	4,4
Beriliu	20...100	12,3
	20...300	14,0
	20...700	16,8
Bismut	—180...+15	12,98
	19...101	13,45
paralel cu axa	10...90	15,37
perpendicular pe axă	10...90	10,84
Bronz, 75 Cu; 25 Sn	16,6...100	18,44
	16,6...350	21,16
	16,6...957	17,37
93,5 Cu; 6,5 Sn	16...100	17,5
90 Cu; 10 Sn	0...900	22,0
80 Cu; 20 Sn	0...800	27,0
70 Cu; 30 Sn	0...700	29,5
Bronz fosforos 97,6 Cu; 2 Sn; 0,2 P	0...85	16,8
Bronz de Plumb, 88,3 Cu; 10 Zn	25...100	17,5
1,68 Pb; 0,02 Fe; laminat la rece	25...300	18,3
turnat	25...100	17,6
Cadmiu	—183...+14	44,6
	20	28,8
	0...100	31,59
	10...90	29,39
	315	31,6
Calcar oolitic	25...100	9
Calcită, paralel cu axa	0...85	25,14
perpendicular pe axă	0...85	—5,58
Cărămidă	—	9,5
Cărămidă refractară	25...100	8,1±3
Carbon, diamant	40	1,18
negru de fum	40	5,40
grafit	40	7,86
Carborundum, SiC	25...100	6,58
	100...900	4,74
Cauciuc	16,7...25,3	77,0
Cauciuc	—	65,7...68,6
	17...25	77,0
Cauciuc roșu, tub	10...100	111
Celuloid	20...70	109,0

Scanned with OKEN Scanner

VI-3-a (continuare)

Material	Temp. °C	$\alpha \cdot 10^6$
Ciment şi beton	—	10...14,0
Cobalt	40	12,36
Constantan	4...29	15,23
60 Cu; 40 Ni	20	17,0
Constantan	—191...+16	12,02
	0...38	14,48
	0...500	14,81
Corindon	—	6,76
Cuarţ (cristal)	—190...+16	5,21
paralel cu axa	0...80	7,97
perpendicular pe axă	0...80	13,37
topit	—191...+16	0,256
	0...30	0,42
	0...100	0,50
	0...800	0,546
	0...1200	0,585
Cupru	—191...+16	14,09
Cupru electrolitic	25...100	16,8
	25...300	17,8
	0...625	16,07
Diamant, *vezi Carbon*		
Duraluminiu, turnat	20...100	23,6
	20...300	26,0
	20...500	27,3
laminat la rece	20...100	23,7
	20...300	26,4
	20...500	27,3
Ebonită	25...35	84,2
	20...60	80,0
Fer	—190...+17	9,07
moale	40	12,10
turnat	40	10,61
turnat	—190...+16	8,50
Fer forjat	—18...+100	11,40
Fluorită, CaF_2	0...100	19,5
Fosfor	0...44	124
Galenă	—	19,9
Ghiaţă	—20...—1	51,0
Granit	—10...0	50,7
Gresie	—	8,3
Gutapercă	20	7,0...12
Iod		198,3
Indiu	—188...16	83,7
Invar, *vezi oţel cu Nichel*	40	41,7
Iridiu	—183...+19	5,71
Lemn, paralel cu fibrele	2...34	6,38
arţar	2...34	6,49
castan		

VI-3.a (continuare)

Material	Temp. °C	$\alpha \cdot 10^6$
Lemn, paralel cu fibrele		
fag	2...34	2,57
frasin	0...100	9,51
mahon	2...34	3,61
nuc	2...34	6,58
pin	2...34	5,41
stejar	2...34	4,92
ulm	2...34	5,65
Lemn, perpendicular pe fibre		
arțar	2...34	48,4
castan	2...34	32,5
fag	2...34	61,4
mahon	2...34	40,4
nuc	2...34	48,4
pin	2...34	34,1
stejar	2...34	54,4
ulm	2...34	44,3
Magnalium, 96 Al; 4 Mg	0...13	22,0
86 Al; 14 Mg	12...39	23,8
Magneziu	—183...+15	21,40
	18...100	26,08
	20...100	26,0
	20...200	27,9
	20...500	29,8
turnat	20...100	26,96
brut	20...100	26,73
Magneziu, oxid de	25...100	9,7...11,4
Marmoră	15...100	11,7
încălzită în aer	25...100	15,0
	100...200	23,0
	200...300	28,0
răcită	300...200	15,0
	200...100	9,0
	100...25	4,0
Mercur	—183...—39	30,0
	—78...—38	41,0
Molibden	25...100	4,9
	25...500	5,5
Monel-metal	25...100	13,7...14,5
	25...300	14,9...15,2
	25...600	15,9...16,7
Nichel	—191...+16	10,12
	40	12,79
	16...250	13,97
	375...1000	13,46
comercial	25...100	12,9
		13,5
Osmiu	40	6,57
Oțel	40	13,22

Scanned with OKEN Scanner

VI-3-a (continuare)

Material	Temp. °C	$\alpha \cdot 10^6$
Oţel normalizat	40	10,95
Oţel 1,2 % C	0...100	10,5
Oţel	100...200	11,5
Oţel	200...300	13,0
Oţel	300...400	15,0
Oţel	400...500	14,0
Oţel	500...600	16,0
Oţel	600...700	16,0
Oţel	peste 900	29,0
Oţel anticoroziv, călit	20...100	9,6
	20...200	9,8
	20...600	11,2
normalizat	20...100	10,3
	20...200	10,7
	20...600	12,1
Oţel cu Nichel		
10 % Ni	20	13,0
20	20	19,5
30	20	12,0
36 (Invar)	20	0,9
40	20	6,0
50	20	9,7
80	20	12,5
Paladiu	40	11,76
	0...100	11,04
Parafină	0...16	106,6
	16...38	130,3
	38...49	477,1
Platină	40	8,99
Platină-Argint, 33 Pt; 67 Ag	0...100	15,23
Platină-Iridiu, 91 Pt; 9 Ir	40	8,84
Plumb	—183...+14	27,08
	18...100	29,40
Plumb-Staniu, 67 Pb; 33 Sn	0...100	25,08
Porţelan	20...790	4,13
Berlin	0...100	3,1
Bayeux	0	2,5
	1000...1400	5,53
argilă 50; silice 15; beril 35	20...200	1,6
	400...540	3,6
argilă 80; feldspat 18,5	20...200	2,9
cretă 1,5	200...400	4,0
argilă 70; feldspat 19	20...200	3,3
silice 9,5; cretă 1,5	200...400	4,0
argilă 50; feldspat 16	20...200	4,7
silice 34	200...400	4,6
Rodiu	40	8,5
Rubidiu	2...17	86,2

VI-3-d. Coeficienţi de compresibilitate, β_p, ai apei la diferite presiuni şi temperaturi

$\beta_p \cdot 10^6$ în atm^{-1}

Pentru definirea mărimii β_p, v. pag. 1156.

atm $p_1 \ldots p_2$	Temperatură, °C												
	0°	5°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1...25	52,5	—	50,0	—	49,1	—	—	—	—	—	—	—	—
25...50	51,6	—	49,2	—	47,6	—	—	—	—	—	—	—	—
1...100	51,1	49,3	48,3	47,3	46,8	46,0	44,9	44,9	45,5	46,2	—	47,8	—
100...200	49,2	47,5	46,1	45,1	44,2	43,6	42,9	42,5	42,7	43,9	—	46,8	80,7
200...300	48,0	46,2	45,3	44,3	43,4	42,2	41,4	41,3	41,5	42,5	43,6	45,9	76,9
300...400	46,6	44,9	44,1	43,3	42,4	41,3	40,7	40,2	40,6	41,1	42,2	44,6	73,1
400...500	45,5	44,4	43,0	42,2	41,5	40,6	40,4	39,9	39,4	39,8	40,8	43,4	68,2
500...600	43,8	43,0	41,8	41,1	40,4	39,2	39,0	39,0	38,8	39,1	39,9	41,6	66,0
600...700	42,9	40,9	40,5	39,8	39,4	38,7	38,2	37,7	38,3	38,0	38,7	40,7	62,7
700...800	41,8	40,7	39,8	39,0	38,8	37,5	37,4	37,1	36,9	37,4	37,8	38,9	61,3
800...900	40,6	39,3	38,9	38,0	37,3	36,8	36,2	36,2	36,3	36,6	36,8	38,2	58,9
900...1000	—	—	—	36,8	36,5	36,0	35,3	35,3	36,1	36,1	36,2	37,1	56,5

VI-3-e. Densităţi (ρ), coeficienţi de dilataţie termică cubică (β_t) şi coeficienţi de compresibilitate (β_p) ai unor lichide pure, la 18 °C

Peutru definirea mărimilor β_t şi β_p v. pag. 1155.

Substanţă	ρ g/cm³	$\beta_t \cdot 10^5$ în $grad^{-1}$	$\beta_p \cdot 10^6$ în atm^{-1}
Lichide anorganice			
Acid azotic	1,512	124	—
Acid sulfuric	1,834	57	—
Apă	0,9982	18	45,9
Brom	3,120	113	64
Mercur	13,5457	18,1	3,91
Sulfură de carbon	1,263	118	92,7
Tetrabromură de siliciu	2,812	—	86,6
Tetraclorură de siliciu	1,483	140,44	165,2
Tetraclorură de staniu	2,232	—	108,9
Tetraclorură de titan	1,76	—	89,6
Triclorură de arsen	2,17	102	—
Triclorură de fosfor	1,578	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VI-3-d (continuare)

Substanță	ρ g/cm³	$\beta_t \cdot 10^5$ în grad^{-1}	$\beta_p \cdot 10^6$ în atm^{-1}
Nitril caprinic	0,8295	88,4	—
Nitrobenzen	1,203	83	47
Nitrometan	1,1322	119	—
o-Nitrotoluen	1,1674	84	—
m-Nitrotoluen	1,160	81	—
n-Octan	0,702	114	101,6
Oxalat de amil	—	93,4	—
Oxalat de etil	1,0785	108	—
Pentan	0,626	160	242
iso-Pentan	0,6206	154	—
Piridină	0,983	112,2	—
Propil-benzen	0,8617	97	—
Propionat de etil	0,8907	127	—
Propionitril	0,8021 *)	127	—
Sulfură de etil	0,8364	119	—
Sulfură de metil	0,8458	146	—
Tetraclorură de carbon	1,5985	122	110,5
Toluen	0,866	110,9	87
o-Toluidină	0,9986	84	—
m-Toluidină	0,9891	82	—
Triclor-etilenă	1,464	119	—
Trietil-amină	0,7277	126	—
Ulei de terebentină	0,855	97	79
Valeronitril	0,9566	108	—
iso-Valeronitril	0,7884	167	—
o-Xilen	0,8892	97	—
m-Xilen	0,8642	99	—
p-Xilen	0,8611	102	—

*) La 0 °C.

VI-4. PUNCTE DE TOPIRE

Punctele de topire ale unui număr mare de substanțe anorganice și organice sunt cuprinse în tabelele generale II-1-a și III-2. In prezenta tabelă au fost înregistrate numai punctele de topire ale unor materiale speciale.

VI-4-a. Punctul de topire al gheței, variația cu presiunea

Presiune kg/cm²	Temp. °C	Presiune kg/cm²	Temp. °C
1	0,0	1410	—12,5
336	—2,5	1625	—15,0
615	—5,0	1835	—17,5
890	—7,5	2042	—20,0
1155	—10,0	2200	—22,1

Scanned with OKEN Scanner

VI-4-b. Puncte de topire ale unor aliaje

Tabela indică puncte de topire în °C.

Metale	Procentele metalului din coloana a doua										
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
	*)										
Pb-Sn	326	295	276	262	240	220	190	185	200	216	232
„ Bi	322	290	—	—	179	145	126	168	205	—	268
„ Te	322	710	790	880	917	760	600	480	410	425	446
„ Ag	328	460	545	590	620	650	705	775	840	905	959
„ Na	—	360	420	400	370	330	290	250	200	130	96
„ Cu	326	870	920	925	945	950	955	985	1005	1020	1084
„ Sb	326	250	275	330	395	440	490	525	560	600	632
Al-Sb	650	750	840	925	945	950	970	1000	1040	1010	632
„ Cu	650	630	600	560	540	580	610	755	930	1055	1084
„ Au	655	675	740	800	855	915	970	1025	1055	675	1062
„ Ag	650	625	615	600	590	580	575	570	650	750	954
„ Zn	654	640	620	600	580	560	530	510	475	425	419
„ Fe	653	860	1015	1110	1145	1145	1220	1315	1425	1500	1515
„ Sn	650	645	635	625	620	605	590	570	560	540	232
Sb-Bi	632	610	590	575	555	540	520	470	405	330	268
„ Ag	630	595	570	545	520	500	505	545	680	850	959
„ Sn	622	600	570	525	480	430	395	350	310	255	232
„ Zn	632	555	510	540	570	565	540	525	510	470	419
Ni-Sn	1455	1380	1290	1200	1235	1290	1305	1230	1060	800	232
Na-Bi	96	425	520	590	645	690	720	730	715	570	268
„ Cd	96	125	185	245	285	325	330	340	360	390	322
Cd-Ag	322	420	520	610	700	760	805	850	895	940	954
„ Tl	321	300	285	270	262	258	245	230	210	235	302
„ Zn	322	280	270	295	313	327	340	355	370	390	419
Au-Cu	1063	910	890	895	905	925	975	1000	1025	1060	1084
„ Ag	1064	1062	1061	1058	1054	1049	1039	1025	1006	982	963
„ Pt	1075	1125	1190	1250	1320	1380	1455	1530	1610	1685	1775
K-Na	62	17,5	—10	—3,5	5	11	26	41	58	77	97,5
„ Hg	—	—	—	—	—	90	110	135	162	265	—
„ Tl	62,5	133	165	188	205	215	220	240	280	305	301
Cu-Ni	1080	1180	1240	1290	1320	1355	1380	1410	1430	1440	1455
„ Ag	1082	1035	990	945	910	870	830	788	814	875	960
„ Sn	1084	1005	890	755	725	680	630	580	530	440	232
„ Zn	1084	1040	995	930	900	880	820	780	700	580	419
Ag-Zn	959	850	755	705	690	660	630	610	570	505	419
„ Sn	959	870	750	630	550	495	4: 0	420	375	300	232
Na-Hg	96,5	90	80	70	60	45	22	55	95	215	—

*) Datele acestei tabele sunt compilate din diverse surse; de aici provin diferențele punctelor de topire din această coloană.

Scanned with OKEN Scanner

VI-4-c. Temperaturi de topire și transformare ale unor sisteme binare de substanțe anorganice

Coloana întâia cuprinde componentele sistemului binar și temperaturile lor de topire ( ), (se indică valori diferite, pentru aceeași substanță, atunci când nu a fost posibilă o corectare la valoarea cea mai probabilă). Coloana a doua indică natura temperaturii înregistrate în coloana a patra. Coloana a treia indică compoziția fazei lichide în %-moli din componenta a doua. Când lipsesc indicații în coloanele 2, 3 și 4 componentele sistemului formează cristale mixte.

Prescurtări: E = eutectic;
p. sep. = punct de separare a cristalelor mixte;
p. t. = punct de topire;
p. t. max. = punct de topire maxim în seria cristalelor mixte;
p. t. min. = punct de topire minim în seria cristalelor mixte;
crist. mixt. = cristale mixte;
p. tranz. = punct de tranziție al seriei de cristale mixte I în II;
p. tr. = punct de transformare (punct de topire incongruent) al unei combinații sau al unei forme cristaline în alta; forma α este aceea care cristalizează direct din topitură, iar formele β, γ, δ etc. iau naștere în ordinea temperaturilor descrescânde;
p. tr. min. (sau max.) = punct de transformare, în stare solidă, al cristalelor mixte.

Componentele sistemului		Indicația temperaturii	%-moli	t °C
SO_2	**Cl_2**			
(—75,2°)	(—109°)	—	29,1	—84,7
		—	45,4	—86,7
		—	70,7	—88,6
		E	95,3	—100,5
	HCl	E	79,3	—133,4
(—72°)	(—112°)			
SO_2Cl_2	**Cl_2**			
(—54,1°)		E	77,3	—109,1
SO_2Cl_2	**SO_2**			
(—54,1°)	(—75,1°)	E	71,5	—84,5
HNO_3	**N_2O_4**			
(—42°)	(—5°)	E	15	—73
	$2HNO_3\ N_2O_4$	p. tr.	33,3	—48,5
		p. f.	70	+55
	2 straturi liq.	E	36 96	—11,8
NOCl	**Cl_2**			
(64,5°)	(—94,4°)	E	40	—107,4
NaF	**NaOH**			
(105°)	(310°)	E	90	365
	NaOH $\alpha \rightarrow \beta$	—	—	299,6
NaCl	**NaOH**	E	75	360
	NaF	E	35	675

Scanned with OKEN Scanner

VI-4-c (continuare)

Componentele sistemului		Indicația temperaturii	%-moli	t °C
NaCl	**LiCl**			
	crist. mixt.	p. t. min.	73	552
Na_2SO_4	**NaF**			
(880°)	(986°)	E	30	742
	Na_2SO_4 NaF	p. t.	50	781
		E	60	773
	Na_2SO_4 $\alpha \rightarrow \beta$	p. tr.	—	233
	NaCl (797°)	E	54	623
	NaBr (765°)	E	60	645
	Li_2SO_4 (843°)			
	crist. mixt.	p. t. min.	60	601
$NaNO_2$	**NaCl**	E	~100	281,5
(281,5°)				
$NaNO_3$	**Na_2SO_4**	E	3	310
(312°)	(883°).	p. t. max.	93	907
	$NaNO_2$ (284°)			
	crist. mixt. II	p. t. min.	49	221,5
	crist. mixt. I	p. tranz.	65	225,5
	$LiNO_3$ (312°)	E	50	208
Na_2CO_3	**NaOH**	E	87	300
(854°)	**NaF** (1001°)	E	39	690
	NaCl (801°)	E	38	638
	Na_2SO_4			
	crist. mixt.	p. t. min.	40	790
Na_2CO_3	**$NaNO_3$**			
(854°)	(310°).	E	97,5	304
(860°)	Li_2CO_3 (735°)	E	47,8	510
	$NaLiCO_3$	p. t.	50	514
		E	53	510
KOH	**NaOH**			
(318,4°)	crist. mixt.	p. t. min.	50	185
	KOH $\alpha \rightarrow \beta$	p. tr.		246
	NaOH $\alpha \rightarrow \beta$	p. tr. min.	50	180
KCl	**KOH**			
(768°)	crist. mixt.	p. tranz.	65	430
	KOH $\alpha \rightarrow \beta$	p. tr.	—	265
		E	—	130
	KF (859°)	E	43	605
(773°)	**LiCl** (607°)	E	58,3	359
	NaCl			
	crist. mixt.	p. t. min.	50	663
		p. sep.	50	398
KNO_2	**$NaNO_2$**			
(440°)	(282°)			
	crist. mixt.	p. t. min.	70	230,5
KNO_3	**KOH** (336°)	E	18	200
(343°)	KNO_3 2KOH	p. t.	66,67	230
		E	80	205

VI-4-c (continuare)

Componentele sistemului		Indicația temperaturii	%-moli	*t* °C
		Sisteme de sulfuri		
FeS (1173°)	**Fe** (1527°)	E	78	980
	Na_2S (970°)	E	—	700
	$FeS \cdot Na_2S$	p. t.	—	?
		E	43	585
(1163°)	**MnS** (1610°)	E	6,5	1164
		Sisteme de carburi		
TaC (4150°)	**ZrC** (3805°) crist. mixt.	p. t. max.	12,4	4210
	HfC (4160°) crist. mixt.	p. t. max.	25	4215
	NbC (3370°) crist. mixt	—	—	—
W_3C (3130°)	**NbC** (3770°) crist. mixt.	p. t. min.	60	3130
	TaC (4150°) crist. mixt.	p. t. min.	25	3050
		Sisteme cu silicați		
$CaSiO_3$	**CaS** (1512°)	E	4	1440
Ca_2SiO_4	**Li_4SiO_4** (1249°)	E	30	1092
ZrO_2 (2678°)	**Na_2SiO_3** (1090°)	E	3	1077
	Na_2ZrSiO_5	p. tranz.	—	1477
$MnSiO_3$ (1274°)	**MnS** (1530°)	E	7	1080
$FeSiO_4$ (1130°)	**FeS** (1160°)	E	50	995
	MnS (1620°)	E	10	1055

VI-4-d. Puncte de topire ale unor materiale refractare

Substanță	Formulă	Temp. °C
Bioxid de siliciu	SiO_2	circa 1750 (temp. de lichefiere)
Caolin	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	1740
Carbon	C	3490

Scanned with OKEN Scanner

VI-4-d (continuare

Substanţă	Formulă	Temp. °C
Carbură de siliciu	SiC	circa 2500 (desc. la temp. mai joasă)
Cristobalită	SiO_2	1728
Cromită	$FeO \cdot Cr_2O_3$ (conţinând deobicei şi MgO şi SiO_2)	1990
Forsterită	$Mg_2[SiO_4]$	1890
Mulită	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1920 (desc. peste 1800)
Oxid de aluminiu (corindon)	Al_2O_3	2050
Oxid de beriliu	BeO	circa 2525
Oxid de calciu	CaO	2572
Oxid de crom	Cr_2O_3	2275
Oxid de magneziu	MgO	2800
Oxid stanic	SnO_2	circa 1625
Oxid de titan (rutil)	TiO_2	1825
Oxid de toriu	ThO_2	circa 3000
Oxid de zirconiu	ZrO_2	2715
Silicat de zirconiu	$Zr[SiO_4]$	2430
Silimanită	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1816
Spinel de magneziu	$MgO \cdot Al_2O_3$	2135
Titanat titanos	Ti_7O_{12}	circa 1640

VI-4-e. Variaţii de volum la topire

In tabelă se redau variaţiile de volum, exprimate în cm^3 pe gram de substanţă.

Substanţă	Variaţia, cm^3/g
Aluminiu	+0,019
Apă	—0,083*)
Bismut	—0,0034
Cadmiu	+0,0064
Fer	—0,0085
Plumb	+0,0034
Staniu	+0,0039
Zinc	+0,0105

*) Pe cm^3.

VI-4-f. Aprecierea purității substanțelor cu ajutorul punctelor de topire

In tabelă se redau pentru câteva substanțe organice (alături de unele constante fizice) depresiunile punctelor de topire, ΔT, ce se produc la disolvarea în aceste substanțe a unor impurități în proporția de 0,1 fracție molară.

	p.t. °C	Gr. molec.	ΔH_{to} cal/g	ΔH_{to} cal/mol	ΔT
Acid acetic	16,55	60,05	46,7	2800	6,14
Acid benzoic	122,45	122,12	33,9	4140	7,76
Acid *n*-caprinic	31,3	172,26	38,8	6680	2,88
Acid stearic	68,8	284,47	47,5	13510	1,80
Acid triclor-acetic	59,1	163,4	8,6	1405	15,67
Alcool *tert.*-butilic	25,4	74,12	21,43	1590	11,29
Alcool cetilic	49,10	242,44	33,8	8190	2,63
Anilină	—6,15	93,12	27,1	2520	5,79
Antracen	216,5	178,22	38,7	6890	7,18
Apă	0,0	18,00	79,67	1434	10,45
Benzen	5,45	78,11	30,40	2370	6,69
Benzofenonă	47,85	182,21	23,5	4280	4,96
Bifenil	68,6	154,20	28,8	4440	5,42
Camfor	178,4	152,23	10,74	1650	24,27
Ciclohexanol	25,46	100,16	4,27	428	38,03
Cinamat de metil	34,5	162,18	26,5	4300	4,54
Dibenzil	51,2	182,25	30,7	5600	3,88
1,2-Dibrom-etan	9,97	187,88	13,5	2540	6,45
p-Diclor-benzen	53,2	147,10	29,7	4370	5,02
Naftalină	80,22	128,16	35,8	4590	5,60
Nitro-benzen	5,65	123,11	23,53	2900	5,50
Trifenil-metan	92,1	244,32	21,1	5160	5,33

Note la tabela VI-4-f. In cazul unui amestec conținând o cantitate mare din componenta A și o cantitate mică din componenta B, cum se întâmplă de exemplu cu substanțele organice aproape pure, punctul de topire al amestecului este, deobicei, mai scăzut decât acela al componentei A pure. Depresiunea aceasta a punctului de topire depinde de o serie de variabile și poate fi calculată pe baza anumitor premise. Dacă cele două componente formează o „soluție ideală", proprietățile aditive ale soluției sunt funcții liniare ale compoziției ei. Așa de exemplu presiunea parțială de vapori sau activitatea fiecărei componente este, potrivit legii lui Raoult, proporțională cu fracția ei molară (pentru definiția acesteia v secțiunea V).

Legea depresiunii punctului de topire se deduce din ecuația Clausius-Clapeyron, aplicată la cazul unui amestec lichid în echilibru cu cristale ale componentei pure A. Această ecuație (decurgând din principiul II al termodinamicei) poate fi scrisă în forma:

$$\mathrm{d} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{L_t}{RT^2} \mathrm{d}T, \qquad (1)$$

în care p este presiunea parțială a componentei A în amestec, p_0 este presiunea de vapori a componentei A pure, la aceeași temperatură, L_t este căldura latentă molară de topire a componentei A, R este constanta universală a legii gazelor ideale (= 1,987 cal/mol·grad), iar T este temperatura de echilibru în °K. Depresiunea punctului de topire sau de

solidificare se poate afla integrând această ecuaţie între limitele T_0 şi T, T_0 fiind punctul de topire al componentei pure A. Considerând Lt constant, se obţine:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{Lt}{RT_0} - \frac{Lt}{RT} = -\frac{Lt\,(T_0 - T)}{RTT_0}. \tag{2}$$

Legea lui Raoult se poate scrie:

$$p = x_A p_0, \tag{3}$$

în care:

$$x_A = \text{fracţia molară de } A = \frac{\text{numărul de moli de } A}{\text{numărul total de moli}}. \tag{4}$$

Se poate deci scrie:

$$\ln x_A = 2{,}303 \log x_A = -\frac{Lt\,(T_0 - T)}{RTT_0} \tag{5}$$

sau:

$$\log x_A = \frac{Lt}{2{,}303\ RT_0} - \frac{Lt}{2{,}303\ RT}. \tag{6}$$

Din această ecuaţie, admiţând că Lt este constant pe intervalul de temperatură considerat, rezultă că reprezentarea grafică a $\log x_A$ în funcţie de $1/T$, va fi o linie dreaptă, cu înclinaţia $(-Lt/2{,}303\ R)$ şi cu limita superioară $\log x_A = 0$, adică la punctul de topire al componentei pure A. Aşa dar, se poate stabili prin calcul sau grafic, curba de solubilitate a oricărui disolvant ideal pentru o anumită substanţă dizolvată, cunoscându-se punctul său de topire şi căldura sa de topire sau punctul său de topire şi o singură valoare de solubilitate.

Dacă se notează $\Delta T = T_0 - T$, se obţine următoarea expresie a depresiunii punctului de topire (sau de solidificare) ΔT, cauzată de impurităţi conţinute în A:

$$\Delta T = -\frac{RTT_0}{Lt} \ln x_A = -\frac{2{,}303\ RTT_0}{Lt} \log x_A. \tag{7}$$

Din premisele care stau la baza deducţiilor de mai sus urmează că: *a.* amestecul se comportă ca o soluţie ideală; *b* vaporii deasupra lichidului şi solidului, la echilibru, se comportă ca un gaz ideal, în domeniile de temperatură şi presiune considerate; *c.* volumele fazelor lichide şi solide sunt neglijabile în raport cu volumul corespunzător al vaporilor. Evident că majoritatea sistemelor reale nu corespund acestor condiţii, deaceea consideraţiile prezente se aplică numai pentru soluţii mai diluate.

D pă cum se vede din ecuaţia (7), depresiunea punctului de topire (sau de solidificare) al substanţei A, este o funcţie directă a fracţiei molare de A în amestec, este invers proporţională cu căldura molară de topire, Lt, şi direct proporţională cu punctele de topire ale amestecului şi a componentei pure A, în grade absolute. Pe de altă parte, depresiunea este independentă de natura impurităţii prezente (cu condiţia ca aceasta să formeze o soluţie ideală). Astfel, un mol la sută din orice substanţă sau dintr'un amestec de substanţe, formând cu benzenul o soluţie ideală, coboară punctul de topire al acestuia cu 0,65 °C. Naftalina, bifenilul, benzenul şi alte hidrocarburi formează între ele asemenea soluţii ideale şi se constată, din examinarea curbelor de topire complete ale amestecurilor binare de asemenea hidrocarburi, că relaţia de mai sus este valabilă şi pentru soluţii concentrate.

In soluţii diluate extreme, toate substanţele se comportă ideal (exceptându-se firește electroliţii în disolvanţi ionizanţi, pentru care deviaţiile dela ecuaţia ideală a punctului de topire cresc cu diluţia).

La *utilizarea punctului de topire drept criteriu de puritate* pentru o substanţă (componenta A), mărimea căldurii molare de topire, Lt, este un factor important. Unele substanţe, de exemplu camforul sau ciclohexanolul, care au călduri de topire foarte scăzute,

arată depresiuni mari ale punctului de topire, chiar atunci când conțin fracții molare mici de impurități. Pe de altă parte, un disolvant cu o căldură de topire relativ mare cum este acidul stearic, arată numai o scădere mică a punctului de topire, chiar atunci când concentrația substanței disolvate este mare; în acest caz, găsirea unui punct de topire apropiat de al substanței pure nu este o indicație de puritate mare.

In tabelă se arată comparativ, pentru un număr de substanțe, depresiunile ideale, ΔT (calculate din ecuația 7 prin aproximații succesive), ce se produc la disolvarea a 0,1 fracții molare din alte substanțe.

Trebue să se mai țină seama de faptul că ΔT al unei substanțe, este și o funcție a punctului ei de topire în grade absolute. In condiții egale, un compus cu un punct de topire ridicat arată o depresiune ΔT mai mare, pentru aceeași fracție molară de impuritate, ca un disolvant cu punct de topire scăzut. Astfel două substanțe cu L_t aproape egal, cum sunt antracenul ($L_t = 6890$ cal) și acidul caprinic ($L_t = 6880$) (v. tabela), din cauza punctelor de topire diferite (489° respectiv 305 °K), arată ΔT diferite, și anume de 2,5 ori mai mare la antracen decât la acidul caprinic, pentru un mol la suta de impurități. Așa dar, pentru stabilirea purității sau identității substanțelor solide, nu este suficient să se cunoască punctul lor de topire, ci se pot trage concluzii mai exacte dacă se cunosc și căldurile lor de topire. Astfel, afirmația: „se topește cu 2° mai jos decât substanța pură", poate avea semnificații foarte deosebite, de exemplu în cazul camforului și al acidului triclor-acetic. Calculând cu ajutorul ecuației (7) și al tabelei VI-4-f se găsește că această depresiune corespunde, în cazul camforului, unui conținut de numai 0,8 moli %, iar în cazul acidului triclor-acetic unui conținut de 13 moli % impurități.

Analiza unui amestec de acizi grași superiori, cu ajutorul punctelor de topire, nu va da decât rezultate imprecise. Astfel, 1,0 g acid palmitic, în amestec cu 9,0 g acid stearic, coboară punctul de topire al acestuia dela 69,4° la 67,1°, deci numai cu 2,3°. Depresiunea este mică din cauză că acidul stearic are un punct de topire relativ scăzut și o căldură de topire mare. Ambii acești factori conlucrează la determinarea unei ΔT mici.

Pentru sistemele binare care arată deviații mari dela idealitate (și pentru care deci legea lui Raoult nu este valabilă), este necesar să se determine curbe de răcire sau de încălzire, redând pentru fiecare caz particular relația de echilibru între compoziție și punctele de topire (v. tratatele de specialitate). Abateri mari dela idealitate se produc mai ales atunci când substanța disolvată (B) se asociază dând dimeri, trimeri etc., când ea se disociază, în ioni sau radicali liberi etc., sau atunci când formează combinații cu disolvantul (componenta A) cum ar fi solvatări, asociații prin legături de hidrogen etc.

Metoda *punctului de topire mixt* pentru stabilirea identității a două substanțe constă, după cum se știe, în determinarea punctului de topire al substanței cunoscute, al substanței necunoscute și al amestecului lor (în părți aproximativ egale). Determinările se fac, deobicei, prin metoda capilarei, de preferință toate trei simultan, în aceeași baie, spre a se elimina erorile datorite vitezei diferite de încălzire. Apariția unei depresiuni a punctului de topire a amestecului față de cele două substanțe singure (deobicei 10° până la 30°) dovedește cu certitudine neidentitatea substanțelor; topirea celor trei probe la aceeași temperatură este un indiciu puternic (dar nu o dovadă absolută) pentru identitatea substanțelor. Substanțe cu structură mult asemănătoare nu arată o depresiune a punctului de topire sau arată o depresiune minimală. De exemplu la acidul tricosanoic, în amestec echimolecular cu acidul tetracosanoic, depresiunea este de numai 0,2° și trece ușor, neobservată, cu atât mai mult cu cât punctul de topire este foarte net. Comportări similare se observă și la alte amestecuri de acizi grași superiori. La parafinele superioare, punctul de topire al amestecurilor binare (și probabil și al amestecurilor multiple) este situat între punctele de topire ale componentelor. Punctul de topire mixt al 3,5-dibrom-5-iod-4-amino-benzofenonei cu al 3,5-dibrom-4-amino-benzofenonei nu arată depresiune mai mare decât 0,5°. Uneori punctul de topire mixt

Scanned with OKEN Scanner

este mai înalt decât punctele de topire ale componentelor. Astfel punctul de topire al (+)-tartratului de metil cu o cantitate egală de (—)-tartrat de metil (ambii p.t. 43,3°) este de 89,4°. Din aceste motive este bine să se recurgă, pe cât posibil, şi la alte criterii de identificare, de exemplu structură cristalină, rotaţie optică şi analiză chimică.

In cazul substanţelor care se descompun la topire, neobservarea unei depresiuni a punctului de descompunere mixt nu este o dovadă de identitate; coborîrea punctului de descompunere mixt este însă o dovadă sigură a neidentităţii celor două substanţe.

Pentru identificarea unei substanţe necunoscute nu este necesar să se recurgă la o substanţă de referinţă absolut pură, şi deci nici punctele de topire ale celor două substanţe ce se amestecă nu trebue neapărat să coincidă. Dacă punctele de topire ale celor două substanţe neamestecate diferă cu câteva grade şi punctul de topire mixt este situat între ele, atunci cele două substanţe pot fi considerate identice.

VI-4-g. Evaluarea punctului de topire al termenilor superiori ai unor serii homologe de substanţe organice cu catene normale

In tabelă se redau valorile constantelor empirice A şi B ale ecuaţiei:

$$t_t = \frac{\log M - A}{B},$$

în care t_t este punctul de topire în °C, iar M este greutatea moleculară. Cu ajutorul acestei ecuaţii se pot calcula punctele de topire ale termenilor seriilor homologe menţionate în tabelă, cu condiţia ca substanţa respectivă să posede o catenă normală (liniară, aciclică, neramificată) şi un număr minim de atomi de carbon în catenă.

Serie homologă	A	B	Număr minim de C în catenă
n-Parafine	2,337	0,0038	15
n-1-Olefine	2,333	0,0040	10
n-1-Acetilene	2,290	0,0036	7
1-Fenil-n-parafine	2,410	0,0031	3
1-Iod-n-parafine	2,495	0,0024	4
Alcooli primari n-parafinici	2,185	0,0040	6
Aldehide n-parafinice	2,245	0,0039	4
Metil-cetone n-parafinice	2,185	0,0039	7
Acizi graşi saturaţi (impar)	2,143	0,0047	5
(par)	2,070	0,0053	6
Esteri metilici ai acizilor graşi saturaţi	2,332	0,0031	8
Esteri etilici ai acizilor graşi saturaţi	2,382	0,0031	5
Anhidride ale acizilor graşi saturaţi	2,456	0,0035	4
Cloruri ale acizilor graşi saturaţi	2,400	0,0034	6
Nitrili ai acizilor graşi saturaţi	2,258	0,0035	5

VI-4-h. Evaluarea punctului de topire al parafinelor normale superioare

Cu ajutorul următoarei formule (după C. D. Nenițescu, S. Țițeica şi I. Irimescu):

$$t_t = 32 - 0{,}56\,n + 15{,}84\sqrt{n - 19{,}7},$$

în care n este numărul atomilor de carbon din catenă, se pot calcula, cu o precizie de circa 1 °C, punctele de topire, t_t, în °C, ale termenilor superiori ai seriei homologe a parafinelor. Formula se aplică pentru valorile: $25 < n < 80$.

VI-5. PUNCTE DE FIERBERE ȘI PRESIUNI DE VAPORI

VI-5-a. Presiuni de vapori ale unor substanțe anorganice. Presiuni joase

Substanță	Presiune, mm: 1	10	20	100	200	400	760	Punct de topire °C
	Temperatură, °C							
Al	1284	1487	1555	1749	1844	1947	2056	660
AlB_3H_{12}	*s*	—42,9	—32,5	—3,9	+11,2	28,1	45,9	—64,5
Al_2O_3	2148	2385	2465	2665	2766	2874	2977	2050
AlF_3	1238	1324	1350	1422	1457	1496	1537	1040
$AlCl_3$	100,0*s*	123.8*s*	131,8*s*	152,0*s*	161,8*s*	171,6*s*	180,2*s*	192,4
$AlBr_3$	81,3*s*	118,0	134,0	176,1	199,8	227,0	256,3	97,5
AlJ_3	178,0*s*	225,8	244,2	294,5	322,0	354,0	385,5	—
Sb	886	1033	1084	1223	1288	1364	1440	630,5
Sb_2O_3	574*s*	666	729	957	1085	1242	1425	656
$SbCl_3$	49,2*s*	85,2	100,6	143,3	165,9	192,2	219,0	73,4
$SbCl_5$	22,7	61,8	75,8	114,1	desc.	—	—	2,8
Ag	1357	1575	1658	1865	1971	2090	2212	960,5
AgCl	912	1074	1134	1297	1379	1467	1564	455
AgJ	820	983	1045	1210	1297	1400	1506	552
Ar	—218,2*s*	—210,9*s*	—207,9*s*	—200,5*s*	—195,6*s*	—190,6*s*	—185,6	—189,2
As (metalic)	372*s*	437*s*	459*s*	518*s*	548*s*	579*s*	610*s*	814
AsH_3	—142,6*s*	—124,7*s*	—117,7*s*	—98,0	—87,2	— 75,2	—62,1	—116,3
As_2O_3	212,5*s*	259,7*s*	279,2*s*	332,5	370,0	412,2	457,2	312,8
$AsCl_3$	—11,4	+23,5	36,0	70,9	89,2	109,7	130,4	—18

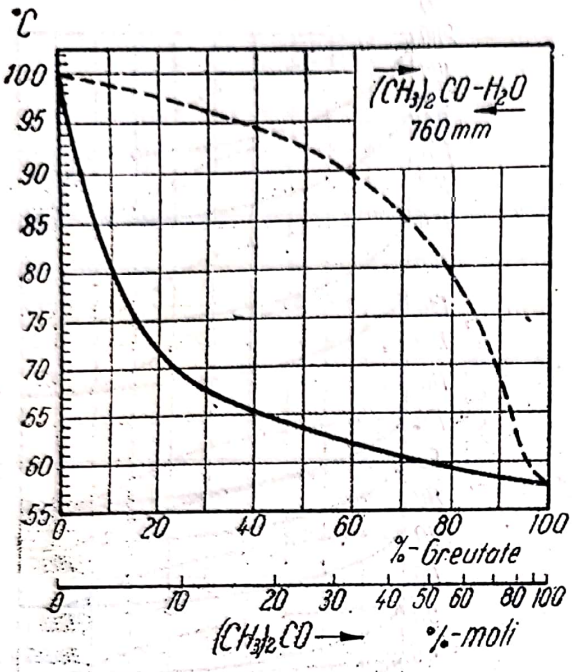
Scanned with OKEN Scanner

VI-5-a (continuare)

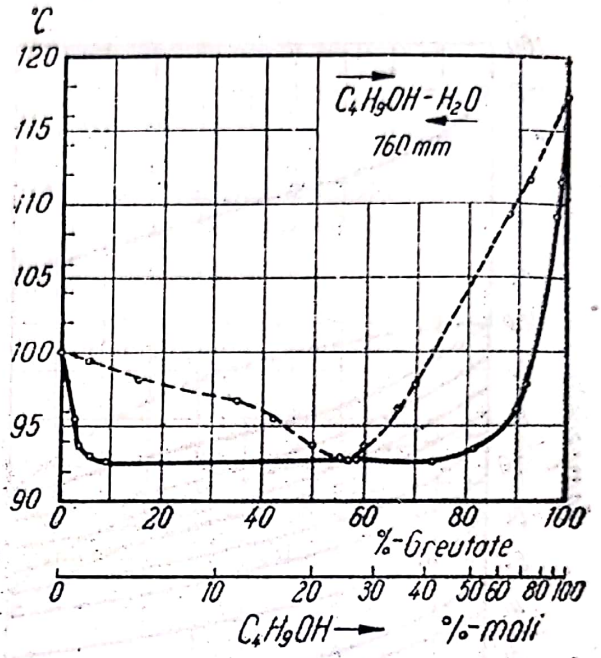
Substanță	Presiune, mm							Punct de topire °C
	1	10	20	100	200	400	760	
	Temperatură, °C							
Au	1869	2154	2256	2521	2657	2807	2966	1063
N_2	—226,1$_s$	—219,1$_s$	—216,8$_s$	—209,7	—205,6	—200,9	—195,8	—210,0
NH_3	—109,1$_s$	—91,9$_s$	—85,8$_s$	—68,4	—57,0	—45,4	—33,6	—77,7
NH_4Cl	160,4$_s$	209,8$_s$	226,1$_s$	271,5$_s$	293,2$_s$	316,5$_s$	337,8$_s$	520
NH_4Br	198,3$_s$	252,0$_s$	270,6$_s$	320,0$_s$	345,3$_s$	370,9$_s$	396,0$_s$	—
NH_4J	210,9$_s$	263,5$_s$	282,8$_s$	331,8$_s$	355,8$_s$	381,0$_s$	404,9$_s$	—
NH_4SH	—51,1	—28,7	—20,8	0,0	+10,5	21,8	33,3	—
$NH_4CO_2NH_2$	—26,1$_s$	—2,9$_s$	+5,3$_s$	26,7$_s$	37,2$_s$	48,0$_s$	58,3$_s$	—
NH_4CN	—50,6$_s$	—28,6$_s$	—20,9$_s$	—0,5$_s$	+9,6$_s$	20,5$_s$	31,7$_s$	36
NH_2OH	s	47,2	55,8	77,5	87,9	99,2	110,0	34,0
NO	—184,5$_s$	—178,2$_s$	—175,3$_s$	—166,0$_s$	—162,3$_s$	—156,8	—151,7	—161
N_2O	—143,4$_s$	—128,7$_s$	—124,0$_s$	—110,3$_s$	—103,6$_s$	—96,2$_s$	—88,5	—90,9
N_2O_4	—55,6$_s$	—36,7$_s$	—30,4$_s$	—14,7$_s$	—5,0	+8,0	21,0	—9,3
N_2O_5	—36,8$_s$	—16,7$_s$	—10,0$_s$	+7,4$_s$	15,6$_s$	24,4$_s$	32,4	30
NF_3	s	—170,7	—165,7	—152,3	—145,2	—137,4	—129,0	—183,7
NOCl	s	s	s	—46,3	—34,0	—20,3	—6,4	—64,5
Ba	s	1049	1120	1301	1403	1518	1638	850
$BeCl_2$	291$_s$	346$_s$	365$_s$	411	435	461	487	405
$BeBr_2$	289$_s$	342$_s$	361$_s$	405$_s$	427$_s$	451$_s$	474$_s$	490
BeJ_2	283$_s$	341$_s$	361$_s$	411$_s$	435$_s$	461$_s$	487$_s$	488
Bi	1021	1136	1177	1271	1319	1370	1420	271
$BiCl_3$	s	264	287	343	372	405	441	230
$BiBr_3$	s	282	305	360	392	425	461	218

Scanned with OKEN Scanner

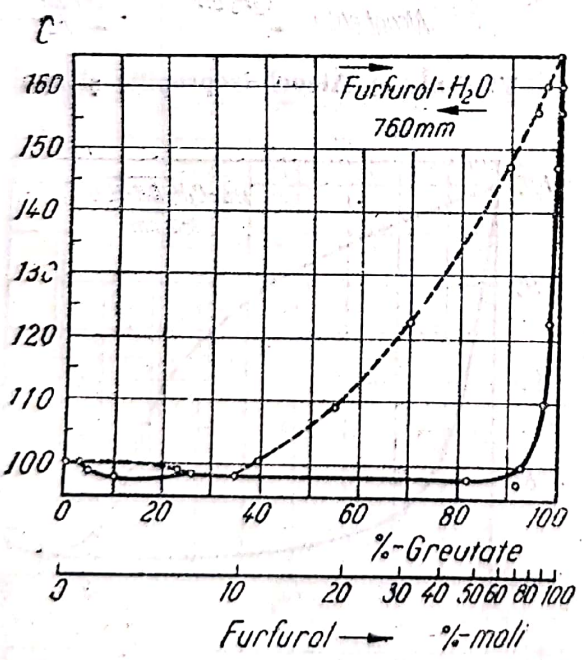
VI-5-m_{11}-e Acetonă și apă



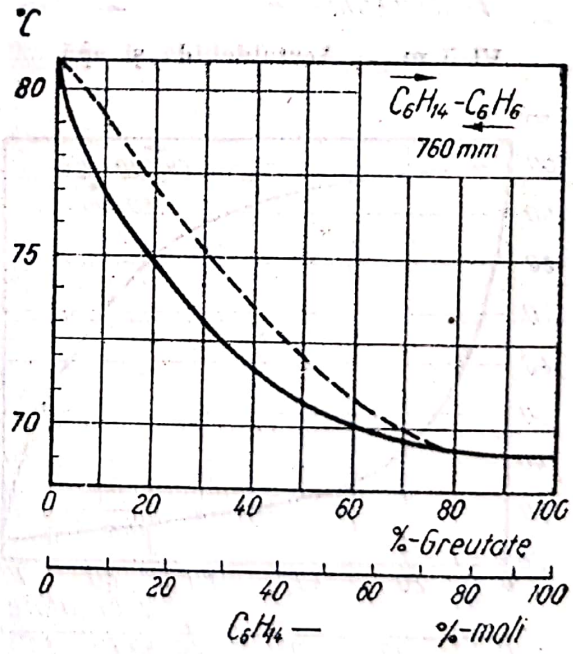
VI-5-m_{11}-f Alcool *n*-butilie și apă



VI-5-m_{11}-g Furfurol și apă

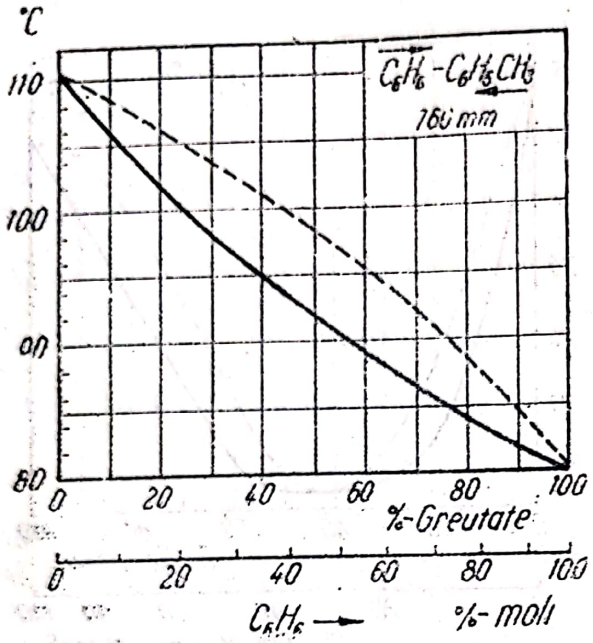


VI-5-m_{11}-h *n*-Hexan și benzen

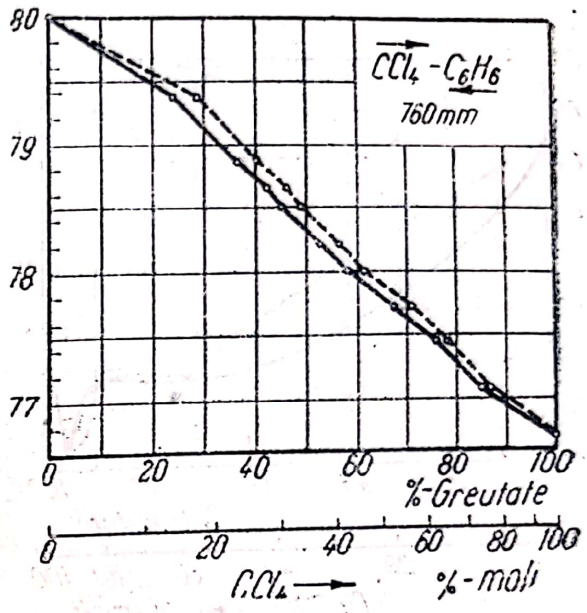


Scanned with OKEN Scanner

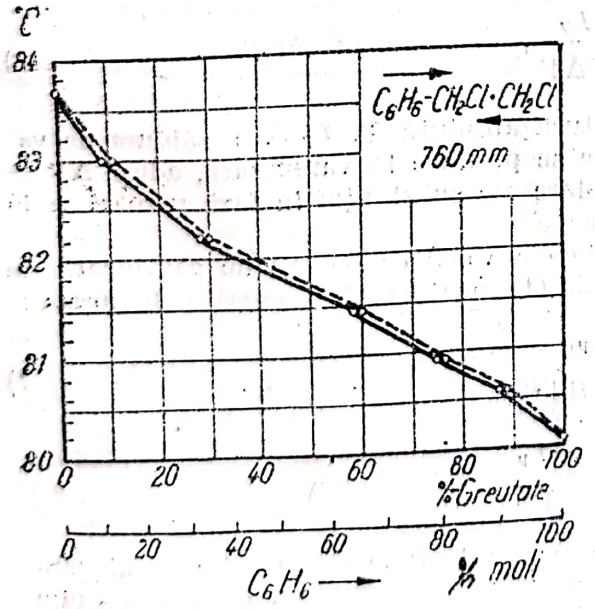
VI-5-m_{11}-i Benzen şi toluen



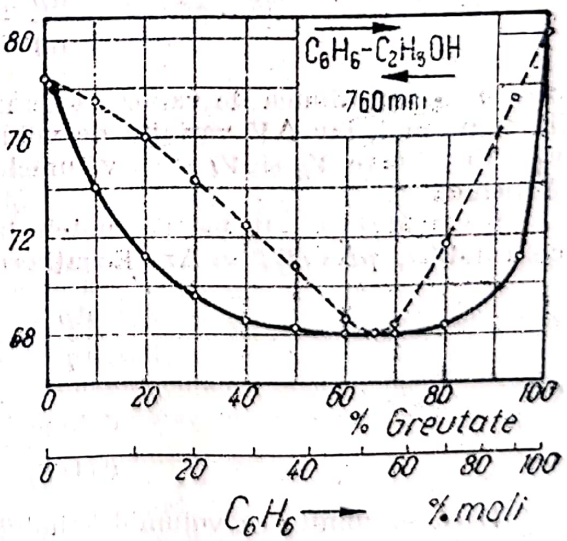
VI-5-m_{11}-j Tetraclorură de carbon şi benzen



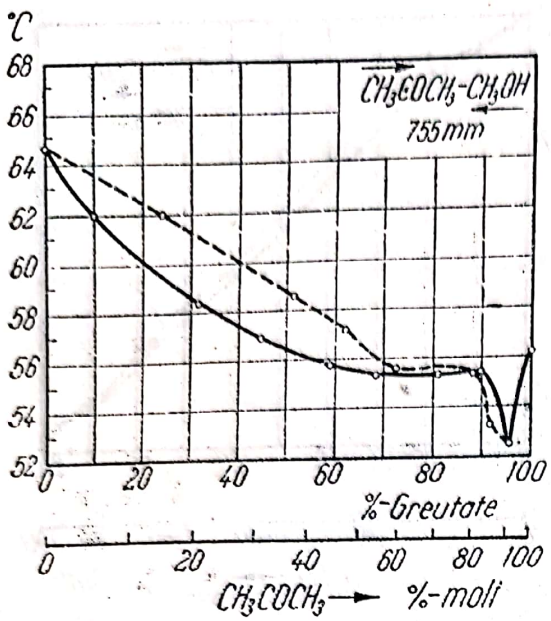
VI-5-m_{11}-k Benzen şi dicloretan



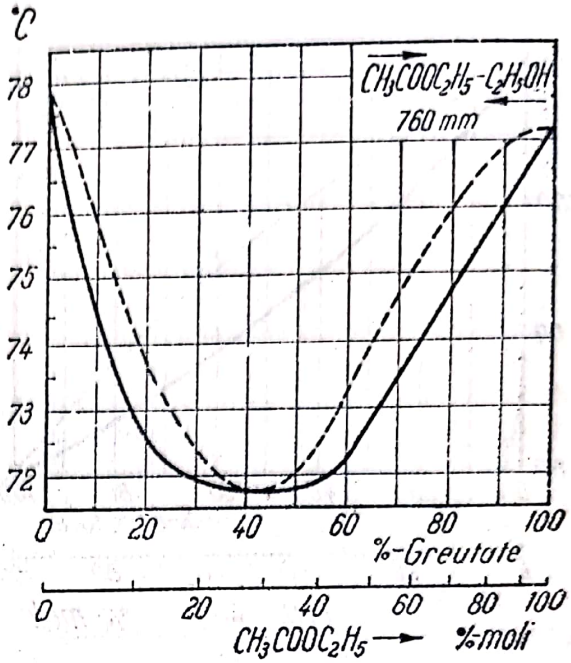
VI-5-m_{11}-l Benzen şi alcool etilic



VI-5-m_{11}-m Acetonă şi alcool metilic



VI-5-m_{11}-n Acetat de etil şi alcool etilic



Note la tabelele VI-5. *1. Ecuaţii de presiuni de vapori.* Cea mai perfectă prezentare a rezultatelor determinărilor experimentale ale presiunilor de vapori ale unei substanţe, la diferite temperaturi, constă dintr'o *ecuaţie a variaţiei presiunii de vapori cu temperatura.* Din vasta literatură a subiectului se extrag aici numai câteva indicaţiuni pentru a uşura utilizarea tabelelor.

Multe dintre ecuaţiile de presiuni de vapori (semiempirice) mai simple se deduc din ecuaţia clasică (derivată termodinamic exact) a lui Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T\Delta V}, \qquad (1)$$

în care p este presiunea de vapori la temperatura absolută T, L_v este căldura de vaporizare pe mol, iar ΔV variaţia de volum ce se produce la vaporizare, adică $\Delta V = V_g - V_l$, în care V_g şi V_l sunt volumele molare ale substanţei în fază gazoasă şi în fază lichidă.

S'a arătat în alt loc (v. notele la tabelele VI-2) că pentru un gaz ideal, în orice condiţii, $p\Delta V/RT = \Delta z$. Ecuaţia exactă (1) poate fi deci scrisă şi în forma :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v p}{\Delta z R T^2} \qquad (2)$$

sau

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{L_v}{\Delta z R}.$$

Dacă se admite că volumul lichidului este neglijabil în comparaţie cu al vaporilor şi că vaporii sunt un gaz ideal (adică $pV_g/RT = 1 = z$), ecuaţia (3) se simplifică la expresia :

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{L_v}{R}. \qquad (3)$$

Aceasta poate fi integrată, în presupunerea că L_v este o constantă, pe tot intervalul de temperatură considerat, obţinându-se :

$$\log p = A - B/T = A - B/(t + 273{,}15), \quad (4)$$

în care t este temperatura în °C, iar $B = L_v$ (cal pe mol)/2,303 $R = L_v/4{,}5757$.

Ecuaţia (4) nu reprezintă decât aproximativ datele experimentale, căci se observă deviaţii sistematice la toate substanţele, cu excepţia celor cu puncte de fierbere foarte scăzute.

Cele trei presupuneri făcute la deducerea ecuaţiei (4) se pot reduce la una singură, anume : raportul $L_v/\Delta z$ este constant. In realitate, eroarea cuprinsă în această presupunere este mult mai mică decât inexactităţile conţinute în celelalte trei, căci curbele variaţiilor L_v şi Δz cu temperatura au aproape aceleaşi aluri. S'a încercat să se elimine abaterile ecuaţiei (4), înlocuind cantitatea $L_v/\Delta z$ din membrul drept al ecuaţiei (2), printr'un polinom conţinând temperatura T. Astfel s'a ajuns la ecuaţia (lui Rankin) :

$$\log p = A - B/T + D \log T. \quad (5)$$

Adăugând alţi termeni se atinge o concordanţă şi mai bună cu datele experimentale. Dacă se adaugă un termen liniar de temperatură, iar D din ecuaţia (5) se ia egal cu 1,75, se ajunge la ecuaţia (lui Nernst) :

$$\log p = A - B/T + 1{,}75 \log T + ET. \quad (6)$$

2. Ecuaţia lui Antoine. In loc de a adăuga termeni de corecţie, se poate ajunge la o ecuaţie redând bine datele experimentale, pe o altă cale, anume prin modificarea termenului $1/T$ din ecuaţia (4). Cea mai simplă şi cea mai mult utilizată dintre ecuaţiile de acest fel are forma :

$$\log p = A - B/(t + C), \quad (7)$$

în care A, B şi C sunt constante empirice; constanta C are o valoare mai mică decât 273.

Ecuaţiile de acest tip redau datele experimentale cu foarte bună aproximaţie pentru toate substanţele, dela punctul ternar până la temperatura redusă aproximativă $T_r = 0{,}75$ ($T_r = T/T_c$, în care T_c este temperatura critică absolută). La nevoie se poate calcula o a doua ecuaţie Antoine trecând prin punctul critic şi intersectând prima ecuaţie într'un punct apropiat de $T_r = 0{,}75$, reprezentându-se astfel prin două ecuaţii tot domeniul presiunilor de vapori.

Constantele ecuaţiei de presiuni de vapori (7) se calculează printr'o metodă uşor de imaginat, dintr'o serie cât mai completă de perechi de valori corespunzătoare p şi t determinate experimental (cum sunt de exemplu valorile din tabelele VI-5-a...d). In principiu, alegând trei perechi de valori p şi t, se scriu trei ecuaţii de tipul (7) prin a căror rezolvare se află constantele A, B şi C.

Dificultăţile provin din faptul că valorile experimentale sunt, deobicei, mai mult sau mai puţin eronate. Marea importanţă practică a ecuaţiilor de presiuni de vapori, de tipul ecuaţiei Antoine, o constitue faptul că ele servesc la „ajustarea" datelor experimentale. Prin stabilirea unei ecuaţii continue, satisfăcând cât mai exact majoritatea valorilor experimentale, se elimină erorile făcute cu ocazia fiecărei determinări experimentale individuale. Metodele folosite în calculul acesta de erori nu pot fi descrise aici.

Odată în posesia unei ecuaţii de presiuni de vapori a unei substanţe, se poate uşor calcula presiunea de vapori la o anumită temperatură, sau punctul de fierbere la o anumită presiune dată, situată între limitele extreme de p şi t, pentru care a fost calculată ecuaţia de presiuni de vapori. Se poate deci spune că numai o asemenea ecuaţie conferă o cunoaştere exactă a presiunii de vapori a unei substanţe.

Ecuaţiile de presiuni de vapori mai sunt utile şi pentru calculul căldurii de vaporizare la o anumită presiune sau temperatură (v. notele la tabelele VI-9).

Scanned with OKEN Scanner

In tabela VI-5-i sunt redate ecuații Antoine pentru un număr de hidrocarburi, pentru care există date deosebit de exacte.

3. Pentru calcule foarte exacte se utilizează o ecuație Antoine modificată, cu patru constante:

$$\log p = A + Dt - \frac{B}{t + C}. \tag{8}$$

Această ecuație are avantajul de a fi exactă pe tot domeniul stării lichide, adică dela temperaturi foarte joase până la punctul critic (v. mai departe metoda de evaluare cu ajutorul unei singure substanțe de referință).

4. Nomograma ecuației presiunii de vapori. Relația dintre presiunea de vapori și temperatură poate fi reprezentată în formă nomografică în diferite moduri. O nomogramă simplă, redată în diagrama VI-5-j, constă din două scări paralele, una de presiune alta de temperatură, gradate, prima pe bază de logaritmi ai presiunii, iar cealaltă în funcție de $1/(t + 230)$. Nomograma VI-5-j, cuprinde domeniul cel mai frecvent de p și t dela 0,1 la 1000 mm și dela 0 la 200 °C.

Pentru folosirea nomogramei se unesc, prin linii drepte, cât mai multe dar cel puțin două perechi de valori p și t corespunzătoare cunoscute. Se observă că toate aceste drepte se intersectează în același punct. Pentru a afla temperatura de fierbere corespunzătoare unei presiuni sau presiunea de vapori corespunzătoare unei anumite temperaturi date, se trasează o dreaptă trecând prin punctul de intersecție și prin punctul mărimii date și se citește, pe scara a doua, valoarea căutată. Deasemenea, cu ajutorul nomogramei, poate fi ușor descoperită o valoare p sau t eronată.

5. Evaluarea presiunii de vapori din date experimentale incomplete. Măsurători de presiuni de vapori, pe un interval larg de presiuni și de temperaturi, nu s'au făcut decât pentru un număr mic de substanțe. De multe ori chimistul nu are la dispoziție decât un număr mic de determinări sau chiar nu cunoaște decât punctul de fierbere la presiunea normală. Este totuși posibil, ca din asemenea date incomplete, să se evalueze prin metode aproximative de calcul, cu o precizie destul de mare, presiunile de vapori la alte temperaturi, sau temperaturile de fierbere la alte presiuni. Aceste evaluări sunt utile mai ales în unele calcule de inginerie chimică, cum sunt de exemplu calculele de coloane de distilare. Se redau mai jos trei metode de evaluare din date experimentale incomplete.

(In legătură cu asemenea evaluări se amintește că determinările de puncte de fierbere, între 10 și 20 mm Hg, din literatura mai veche, pot fi eronate cu 1 până la 10°, iar punctele de fierbere la presiuni mai joase, pot deasemenea avea erori mari. Cauza principală rezidă, deobicei, în determinarea presiunii, indicată de multe ori prea joasă. La temperaturi înalte, poate începe o descompunere a substanței, cu formare de produși gazoși, ceeace are ca rezultat găsirea unui punct de fierbere prea scăzut.)

a. Ecuație de presiune de vapori aproximativă, din două perechi de valori p și t. Dacă de exemplu se cunoaște punctul de fierbere normal (t_1 la p_1) al unei substanțe și se mai cunoaște încă un punct de fierbere la o altă presiune (t_2 la p_2), se poate evalua o ecuație Antoine aproximativă, considerându-se $C = 230$:

$$\log p = y = A - B/(t + 230). \tag{9}$$

Valoarea constantei B reiese din:

$$B = (t_1 + C)\,(t_2 + C)\,(y_2 - y_1)/(t_2 - t_1). \tag{10}$$

Valoarea constantei A se află introducând pe B în expresia următoare (eventual pentru fiecare din cele două perechi de valori p și t și luându-se media):

$$A = y + B/(t + C). \tag{11}$$

In loc de a calcula cu $C = 230$, se obțin ecuații redând mai bine datele experimentale, dacă se alege constanta C după următoarele norme (în care t_f = punctul de fierbere la 760 mm, în °C):

Pentru elementele cu vapori monoatomici şi pentru substanţe cu puncte de fierbere normale sub — 150 °C :

$$C = 264 - 0{,}034\ t_f. \tag{12}$$

Pentru toţi ceilalţi compuşi :

$$C = 240 - 0{,}19\ t_f. \tag{13}$$

Pentru hidrocarburi cu n atomi de carbon :

$$C = 271 - 7{,}6\ n. \tag{14}$$

Exemplu de calcul. Să se calculeze o ecuaţie Antoine pentru toluen, cunoscându-se punctul de fierbere normal şi punctul de fierbere la 100 mm.

Date :

$p_1 = 100$ mm ; $t_1 = 51{,}94$ °C ; $\log p_1 = y_1 = 2$;

$p_2 = 760$ mm ; $t_2 = 110{,}62$ °C ; $\log p_2 = y_2 = 2{,}88081$.

Calculat după ecuaţiile (13), (10) şi (11) :

$A = 6{,}9481$; $B = 1341$; $C = 219$.

Calculat după ecuaţiile (14), (10) şi (11) :

$A = 6{,}933$; $B = 1331.5$; $C = 218$.

Valorile exacte (din tabela VI-5-i) :

$A = 6{,}95334$; $B = 1343{,}943$; $C = 219{,}377$.

b. Metodă de evaluare dintr'o singură pereche de valori p şi t, de exemplu din punctul de fierbere normal. Prezenta metodă se bazează pe o diagramă (după Cox) desenată în modul următor : se înscrie pe ordonată o scară a logaritmilor presiunilor de vapori, în intervalul ce interesează ; se trasează în mijlocul diagramei o linie dreaptă urcându-se dela stânga la dreapta, cu o înclinaţie de aproximativ 45°. Această linie reprezintă presiunea de vapori a unei substanţe de referinţă, deobicei apa (sau mercurul pentru temperaturi superioare punctului critic al apei). Cu ajutorul presiunilor de vapori cunoscute ale apei (tabela VI-5-e_2 şi e_3) sau ale mercurului (tabela VI-5-e_5) se înscriu valorile numerice de presiuni de vapori pe linia substanţei de referinţă şi apoi, cu ajutorul lor, se desenează pe abscisă o scară arbitrară de temperaturi, corespunzând liniei de presiuni de vapori ale apei (mercurului) aleasă arbitrar. Dacă se înscriu, în acest sistem de coordonate, presiunile de vapori ale unei substanţe oarecare, se constată că diferitele puncte reprezentând perechi corespunzătoare de valori p şi t, cad pe o dreaptă, cu o înclinaţie similară dreptei substanţei de referinţă. Pe de altă parte, dacă se înscriu în aceeaşi diagramă, asemenea linii de presiuni de vapori aparţinând unor substanţe înrudite (de exemplu hidrocarburi parafinice, alcooli sau metale), se constată că liniile termenilor aceleiaşi clase de substanţe converg spre acelaşi punct (ce poate fi situat mult în afara diagramei). Prin urmare, dacă se cunoaşte punctul de intersecţie al liniilor clasei de substanţe şi se mai cunoaşte, pentru o substanţă din clasa respectivă, o singură pereche de valori p—t, de exemplu punctul de fierbere normal, se poate trasa linia reprezentând toate presiunile de vapori ale substanţei.

Cercetări ulterioare au arătat că scara arbitrară de temperatură, din diagrama descrisă mai sus, este o funcţie liniară de $1/(t + 230)$, aşa că această diagramă este de fapt o reprezentare a ecuaţiei Antoine. In consecinţă, pentru multe scopuri, desenarea diagramei Cox nu mai este necesară.

In faţa unei probleme concrete se procedează astfel : se stabileşte apartenenţa unei substanţe în una dintre clasele tabelei VI-5-k. Se calculează apoi constanta B, cu ajutorul ecuaţiei :

$$B = \frac{(y_i - y)\ (t_i + 230)\ (t + 230)}{(t_i + 230) - (t + 230)}, \tag{15}$$

în care t este temperatura, în °C, corespunzând presiunii de vapori cunoscute p a sub-

stanței (de exemplu punctul de fierbere normal al substanței, adică p.f. la $p=760$ mm); $y = \log p$; y_i și t_i sunt coordonatele punctelor de intersecție ale clasei de substanțe și se găsesc în tabela VI-5-k.

Se calculează apoi constanta A, din expresia:

$$A = y + B/(t + 230). \qquad (16)$$

Se redactează ecuația Antoine (considerând $C = 230$).

Exemplu de calcul. Să se calculeze pentru acetatul de isoamil ($C_7H_{14}O_2$) punctul de fierbere la 10 mm și presiunea de vapori la 83,2°, cunoscându-se punctul de fierbere normal = 142,0 °C.

Clasa: esteri alifatici

$$B = \frac{(6{,}58 - 2{,}8808)\,(1870)\,(142{,}0 + 230)}{1870 - (142{,}0 + 230)} = 1718,$$

$$A = 2{,}8808 + (1718/372) = 7{,}499.$$

Ecuația Antoine (aproximativă) va fi:

$$\log p = 7{,}499 - 1718/(t + 230),$$

de unde, pentru $p = 10$ mm, $t = 34{,}3$ °C, iar pentru $t = 83{,}2$ °C, $p = 103$ mm.

Valorile exacte, din tabela VI-5-c sunt:

pentru $p = 10$ mm, $t = 35{,}2$ °C,

pentru $t = 83{,}2$ °C, $p = 100$ mm (eroare circa ± 3%).

c. Evaluarea cu ajutorul nomogramei VI-5-j. Calculul de mai sus poate fi înlocuit prin metoda nomografică (mai puțin exactă). Cum o linie din diagrama Cox corespunde unui punct din nomogramă, o clasă de linii cu același punct de intersecție din diagrama Cox, corespunde unei linii drepte în nomogramă. Pe această linie sunt situate punctele de intersecție ale tuturor substanțelor aparținând aceleiași clase. Aceste linii ale claselor pot fi ușor trasate cu ajutorul micilor scări ajutătoare, din partea superioară stângă și din partea inferioară dreaptă a nomogramei. Așa de exemplu, pentru clasa hidrocarburilor alifatice, se extrag din tabela VI-5-k, valorile $u = 10{,}4$ și $v = 6{,}7$. Unindu-se punctele reprezentând aceste valori, ale celor două scări ajutătoare, se obține linia clasei hidrocarburilor alifatice.

Pentru a afla punctul de fierbere de exemplu al *n*-heptanului la $p = 100$ mm, cunoscându-se punctul de fierbere normal al *n*-heptanului (98,4 °C), se trasează linia de substanță respectivă, unindu-se punctul 760 al scării din stânga, cu punctul 98,4 al scării din dreapta. Se trage apoi o altă dreaptă, prin punctul de intersecție al celor două linii și prin punctul 100 al scării din stânga, și se citește pe scara din dreapta punctul de fierbere la $p = 100$.

d. Metodă de evaluare cu ajutorul unei substanțe de referință. Comparația curbelor de presiuni de vapori ale unui număr mare de substanțe a arătat că aceste curbe au aproximativ aceeași formă. Similitudinea aceasta a fost confirmată prin înscrierea în diagrame, una în funcție de cealaltă, a curbelor a două substanțe, obținându-se linii drepte pe intervale mari de temperatură. Așa de exemplu, temperatura compusului studiat se înscrie într'o diagramă, în funcție de acea temperatură a unui compus de referință la care ambii compuși au aceeași presiune de vapori (metoda Dühring). Alți autori recomandă utilizarea temperaturilor reduse. Mult mai exactă și mai practică este următoarea schemă:

Intre temperatura redusă T_r ($= T/T_c$) a substanței și temperatura redusă T_r' a substanței de referință, există următoarea relație:

$$\frac{1}{T_r} - 1 = q\left(\frac{1}{T_r'} - 1\right); \qquad (17)$$

q este raportul următor:

$$q = \frac{T_c L_v'}{T_c' L_v}, \qquad (18)$$

în care L_v și L_v' sunt căldurile de vaporizare ale substanței și substanței de referință, la temperaturile respective T și T' în °K, iar T_c și T_c' sunt temperaturile critice ale substanțelor respective.

Principiul metodei constă în aceea că raportul q este, pentru orice substanță, constant pe un interval de temperatură foarte larg și că el poate fi determinat dintr'o singură pereche de valori p și t; cunoașterea căldurilor de vaporizare nu este necesară. După cum se vede din ecuația (17):

$$q = \frac{\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)}{\left(\frac{1}{T_r'} - 1\right)}. \qquad (19)$$

(Când se posedă valori pentru mai multe perechi p și t, se calculează q pentru mai multe temperaturi și se lucrează cu media lor.)

Drept substanțe de referință pot servi apa, sau n-pentanul. Pentru apă se pot folosi tabelele de tensiuni de vapori VI-5-e_2 și e_3. Temperatura critică a apei este 374,0 °C, iar presiunea 217,72 atm. Pentru n-pentan se lucrează cu următoarea ecuație:

$$\log p \text{ (mm)} = 5{,}9869 + 0{,}001564\ t - 762{,}4/(t + 205), \qquad (20)$$

valabilă dela — 50 °C ($p_r = 0{,}00039$) până la punctul critic, $T_c = 470{,}4$ °K și $p_c = 25\,100$ mm.

Exemplu de calcul 1. Să se calculeze punctul de fierbere al amoniacului la 10 atm, cunoscându-se:

$t_{760} = -33{,}6$ °C (tabela VI-5-a),
$t_c = 132{,}7$ °C (tabela VI-2-d),
$p_c = 111{,}5$ atm (tabela VI-2-d).

Din aceste date rezultă: $T_{760} = 239{,}6$ °K
$T_c = 405{,}9$ °K.

Presiunea redusă la temperatura de fierbere cunoscută a amoniacului va fi:

$$p_r = \frac{1}{111{,}5} = 0{,}008969.$$

La presiunea redusă de mai sus a amoniacului corespunde următoarea presiune a pentanului:

$$p = p_r p_c = (0{,}008969)\ (25\,100) = 225{,}1 \text{ mm}.$$

(Utilizând presiunile reduse devine inutilă transformarea valorilor lor în aceleași unități.)

Introducând această valoare în ecuația (20) se află temperatura corespunzătoare a pentanului:

$$t = 4{,}4 \text{ °C}; \quad T = 277{,}6 \text{ °K}.$$

Pentru amoniac:

$$\frac{1}{T_r} = \frac{405,9}{239,6} = 1,694,$$

iar pentru pentan:

$$\frac{1}{T'_r} = \frac{470,4}{277,6} = 1,695.$$

de unde:

$$q = \frac{\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)}{\left(\frac{1}{T'_r} - 1\right)} = \frac{0,694}{0,695} = 0,9986.$$

Se calculează acum presiunea redusă a amoniacului la 10 atm:

$$p_r = \frac{10}{111,5} = 0,08969,$$

căreia îi corespunde, pentru pentan:

$$p = (0,08969)\,(25\,100) = 2251 \text{ mm}.$$

Această valoare introdusă în ecuația (20) dă:

$$t = 72,6 \text{ °C sau } T = 345,8 \text{ °K},$$

$$\frac{1}{T'_r} = \frac{470,4}{345,8} = 1,360.$$

Conform ecuației (19), se găsește pentru amoniac, la 10 atm:

$$\frac{1}{T_r} - 1 = \left(\frac{1}{T'_r} - 1\right) q = (0,360)\,(0,9986) = 0,3595.$$

De aici:

$$\frac{1}{T_r} = 1,3595, \text{ iar } T = \frac{405,9}{1,3595} = 298,7 \text{ °K (sau 25,5 °C)}.$$

Valoarea exactă fiind 25,7 °C (v. tabela VI-5-b) eroarea este de circa 0,1 %.

Exemplu de calcul 2. Să se calculeze presiunea de vapori a acetatului de metil la 113,1 °C, cunoscându-se:

$$t_{760} = 57,8 \text{ °C} \quad \text{sau} \quad 331,0 \text{ °K}$$
$$t_c = 233,7 \text{ °C} \quad \text{sau} \quad 506,9 \text{ °K}$$
$$p_c = 46,3 \text{ atm}.$$

Calculându-se ca mai sus se află întâi presiunea redusă la temperatura de fierbere a acetatului de metil:

$$p_r = \frac{1}{46,3} = 0,0216.$$

La această presiune redusă corespunde pentru pentan:

$$p = 542,2 \text{ mm}.$$

Introducând în ecuația (20) se află temperatura respectivă a pentanului:

$$t = 26,5 \text{ °C sau } T = 299,7 \text{ °K}.$$

Pentru acetatul de metil:

$$\frac{1}{T_r} = 1,531,$$

iar pentru pentan:

$$\frac{1}{T_r} = 1,569,$$

de unde:

$$q = \frac{0,531}{0,569} 0,9332.$$

Se determină acum valorile corespunzând temperaturii de 113,1 °C sau 386,3 °K:

$$\frac{1}{T_r} = \frac{506,9}{386,3} = 1,312 \text{ iar } \frac{1}{T'_r} - 1 = \frac{0,312}{0,9332} = 0,3343;$$

$$\frac{1}{T'_r} = 1,3343 = \frac{470,4}{T}$$

de unde $T = 352,5$ °K sau 79,3 °C.

Introducând în ecuația (20) se găsește presiunea pentanului la 79,3 °C:

$$\log p = 3,4289, \text{ de unde } p = 2637 \text{ mm}.$$

Pentru a afla presiunea corespunzătoare a acetatului de metil se calculează presiunea redusă:

$$p_r = \frac{2637}{25\,100} = 0,107,$$

de unde, pentru acetatul de metil:

$$p = (46,3)\ (0,107) = 4,95 \text{ atm}.$$

Valoarea exactă din tabela VI-5-d este 5,0 atm.

VI-6. DEPRESIUNI ȘI CREȘTERI ALE PUNCTELOR DE SOLIDIFICARE ȘI DE FIERBERE ALE UNOR SOLUȚII. PRESIUNI OSMOTICE

VI-6-a. Depresiunea moleculară a punctului de solidificare

Se numește *depresiune moleculară a punctului de solidificare* sau *constantă crioscopică*, E_s, scăderea punctului de solidificare (în raport cu punctul de solidificare al disolvantului pur) ce se produce la disolvarea unui mol dintr'o substanță nedisociabilă în 1000 g dintr'un disolvant.

VI-6-a$_1$. Constante crioscopice ale unor disolvanți anorganici

Disolvant	Constantă crioscopică, E_s	Disolvant	Constantă crioscopică, E_s	Disolvant	Constantă crioscopică, E_s
H_2O	1,86	$2H_3PO_4 \cdot H_2O$	5,5	KCl	25,2
D_2O	2,05	$POCl_3$	7,57	KNO_3	14
H_2O_2	~2,0	$AsBr_3$	18,2	K_2CO_3	41
HF	1,309	$SbCl_3$	18,4	NH_4NO_3	22,1
HCl	4,98	$SbCl_3$ fără Cl	18,5	$CaCl_2$	38,0
Br_2	8,31	$SbCl_3$ conținând Cl	17,5	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	4,13
HBr	9,41	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	2,6	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	5,9
J_2	20,4	NaOH	20,8	$SrCl_2$	107
HJ	20,26	NaF	17,1	$BaCl_2$	108
H_2S	3,83	NaCl	18	$AlBr_3$	26,3
H_2SO_4	6,17	$NaClO_3$	11,4	$Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	6,74
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	4,8	Na_2SO_4	44	$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	5,86
$H_2S_2O_7$	10,5	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	3,37	$HgCl_2$	34,0
NH_3	1,32	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	4,26	$HgBr_2$	36,7
N_2O_4	4,1	Na_2CO_3	30	HgJ_2	5,55
P_2O_3	11,45	KF	23,6	$SnBr_4$	27,6

Scanned with OKEN Scanner

VI-6-a$_2$. Constante crioscopice ale unor disolvanți organici

Disolvant		Constantă crioscopică, E_s	Disolvant		Constantă crioscopică, E_s
C_6H_{12}	Ciclohexan	20,2	$C_{10}H_{16}Br_2$	2,6-Dibrom-camfan	80,9
C_6H_6	Benzen	5,07	$C_{10}H_7Cl$	β-Clor-naftalină	9,76
C_8H_{10}	*p*-Xilen	4,3	$C_{10}H_7Br$	β-Brom-naftalină	12,4
C_9H_8	Inden	7,28			
$C_{10}H_{16}$	Isocamfan	44,5	CH_2O_2	Acid formic	2,77
$C_{10}H_{16}$	Camfan	29,5	$C_2H_4O_2$	Acid acetic	3,9
$C_{10}H_8$	Naftalină	6,9	$C_4H_{10}O$	Trimetil-carbinol	12,8
$C_{12}H_{10}$	Difenil	8,0	$C_4H_{10}O$	Dietil-eter	1,79
$C_{13}H_{12}$	Difenil-metan	6,72	$C_4H_8O_2$	Dioxan	4,7
$C_{14}H_{14}$	Dibenzil	7,23	$C_4H_6O_2$	Acid crotonic	6,5
$C_{14}H_{12}$	Stilben	8,38	$C_4H_4O_3$	Anhidridă succinică	6,3
$C_{14}H_{10}$	Antracen	11,65	$C_6H_{12}O$	Ciclohexanol	38,28
$C_{14}H_{10}$	Fenantren	12,0	C_6H_6O	Fenol	7,27
$C_{18}H_{18}$	Retenă	12,16	$C_6H_6O_2$	Pirocatechină	7,13
$C_{19}H_{16}$	Trifenil-metan	12,45	$C_6H_6O_2$	Resorcină	6,5
$C_{20}H_{12}$	Perilen	25,7	$C_6H_{12}O_3$	Paraldehidă	7,05
			$C_6H_{10}O_4$	Succinat de metil	5,55
CH_2J_2	Diiod-metan	14	C_7H_8O	*o*-Cresol	5,60
$CHCl_3$	Cloroform	4,90	C_7H_8O	*p*-Cresol	7,00
$CHBr_3$	Bromoform	14,4	$C_7H_6O_2$	Acid benzoic	8,79
CCl_4	Tetraclorură de carbon	29,8	C_8H_8O	Acetofenonă	5,65
$C_2H_4Br_2$	Dibrom-etan	12,5	$C_8H_8O_2$	Acid fenil-acetic	9,0
$C_2H_2Br_4$	Tetrabrom-etan	21,7	$C_9H_{14}O$	Camfenilonă	64,0
C_6Cl_6	Hexaclor-benzen	20,75	$C_{10}H_{20}O$	Mentol	12,4
$C_{10}H_{17}Br$	Bromură de *iso*-bornil	58,75			

Scanned with OKEN Scanner

VI-3-a_2 (continuare)

Disolvant		Constantă crioscopică, E_S	Disolvant		Constantă crioscopică, E_S
$C_{10}H_{18}O$	Borneol	35,8	$C_8H_6N_2$	Chinoxalină	8,90
$C_{10}H_{16}O$	Camfor	40,0	$C_3H_2N_2$	Nitril malonic	5,03
$C_{10}H_{16}O$	Fenchonă	6,8	C_5H_5N	Piridină	4,97
$C_{10}H_{12}O$	Anetol	6,3	C_6H_7N	Anilină	5,87
$C_{10}H_{12}O$	Dihidro-α-diciclopenta-dienonă	92,0	$C_6H_8N_2$	Fenilhidrazină	5,86
$C_{10}H_8O$	β-Naftol	11,25	$C_8H_{11}N$	Dimetil-anilină	5,8
$C_{10}H_{20}O_2$	Acid caprinic	4,7	$C_{12}H_{11}N$	Difenil-amină	8,6
$C_{12}H_{24}O_2$	Acid lauric	4,4	$C_{12}H_9N$	Carbazol	12,3
$C_{13}H_{10}O$	Benzofenonă	9,8	CH_4ON_2	Uree	21,5
$C_{14}H_{10}O_2$	Benzil	10,5	C_2H_5ON	Acetamidă	5,65
$C_{14}H_8O_2$	Antrachinonă	14,8	$C_3H_7O_2N$	Uretan	5,14
$C_{16}H_{34}O$	Alcool cetilic	6,0	$C_6H_5O_2N$	Nitrobenzen	6,89
$C_{16}H_{32}O_2$	Acid palmitic	4,3	$C_6H_5O_3N$	*o*-Nitro-fenol	7,44
$C_{18}H_{36}O_2$	Acid stearic	4,5	C_8H_9ON	Acetanilidă	6,93
$C_{18}H_{34}O_2$	Acid elaidic	3,9	$C_{10}H_7O_2N$	α-Nitro-naftalină	9,1
$C_2H_3ClO_2$	Acid cloracetic	5,24	$C_{13}H_{11}ON$	Benzanilidă	9,65
$C_2HCl_3O_2$	Acid triclor-acetic	12,1	$C_6H_4ClO_2N$	*o*-Clor-nitro-benzen	7,5
C_6H_5ClO	*o*-Clor-fenol	7,72	$C_6H_4ClO_2N$	*m*-Clor-nitro-benzen	6,07
C_6H_5ClO	*m*-Clor-fenol	8,30	$C_6H_4ClO_2N$	*p*-Clor-nitro-benzen	10,9
C_6H_5ClO	*p*-Clor-fenol	5,58	$C_6H_4BrO_2N$	*o*-Brom-nitro-benzen	9,10
$C_{10}H_{15}OBr$	*d*-Brom-camfor	11,87	$C_6H_4BrO_2N$	*m*-Brom-nitro-benzen	8,75
			$C_6H_4BrO_2N$	*p*-Brom-nitro-benzen	11,53

Scanned with OKEN Scanner

VI-6-b. Depresiunea punctului de solidificare la soluții apoase

Depresiunea moleculară a punctului de solidificare al soluției unei substanțe disociabile este cu atât mai mare cu cât disocierea duce la un număr mai mare de specii moleculare. Tabela redă, pentru soluții apoase de diferite concentrații exprimate în moli la 1000 g apă, depresiunile moleculare ale punctelor de solidificare.

Se numește factor van't Hoff, i, raportul dintre depresiunea moleculară măsurată pentru o substanță disociabilă (la o anumită concentrație) și constanta, crioscopică a disolvantului, măsurată cu o substanță nedisociabilă. Factorul acesta indică numărul aparent de molecule formate prin disocierea substanței respective, de exemplu pentru NaCl la conc. $= 0{,}001$, $i = \frac{3{,}66}{1{,}86} = 1{,}96$.

VI-6-b$_1$. Substanțe anorganice

Substanță	Greutate moleculară	Concentrație : moli în 1000 g H_2O								
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	5
H_2O_2	34,016	—	—	—	—	1,84	1,86	1,88	1,91	1,96
HF	20,008	—	—	—	—	1,98	—	1,93	2,03	—
Cl_2	70,914	—	—	4,0	3,145	—	—	—	—	—
HCl	36,465	3,690	3,635	3,601	3,532	3,523	3,68	3,94	4,43	—
Br_2	239,732	—	—	1,95	1,875	1,870	—	—	—	—
HJ	127,928	—	—	—	—	3,50	—	4,09	4,75	7,70
HJO_3	175,928	—	—	—	3,12	2,95	2,21	1,72	1,16	0,75
H_2SO_3	82,076	—	—	—	—	2,8	—	2,35	—	—
H_2SO_4	98,076	—	4,814	4,584	4,112	3,940	—	4,04	5,07	—
HNO_3	63,016	—	3,67	3,64	3,55	3,51	—	3,58	3,79	—
H_3PO_4	98,044	—	3,1	2,95	—	2,36	—	2,14	2,41	—
LiCl	42,397	—	3,612	3,598	3,553	3,52	3,58	3,80	4,41	—
NaOH	40,005	—	—	3,55	3,46	3,42	3,40	3,44	3,58	—
NaCl	58,454	3,66	—	3,604	—	3,478	—	3,37	3,45	—
$NaClO_3$	106,454	3,682	—	3,588	—	3,433	—	—	—	—
NaBr	102,913	—	—	—	3,551	3,507	3,456	3,51	3,68	—
NaJ	149,917	—	—	—	—	3,68	—	3,66	3,97	—
Na_2S	78,054	—	—	—	—	7,12	—	6,87	—	—
Na_2SO_4	142,054	—	5,2	5,04	—	4,344	—	—	—	—
$NaNO_3$	85,005	—	—	3,55	—	3,406	—	3,02	2,79	—

VI-6-d (continuare)

Substanță	Conc. % / t °C	5	10	20	30	40	50	60
		Presiune osmotică, în atm						
Uree*	40,02	18	38	85	143	213	313,75	450
	60,28	28	40	88	150,2	238	346,6	507
	80,10	12	56	67	147	145,5	372,3	535
Gelatină	35[1])	0,045	0,104	—	—	—	—	—
	35[2])	0,022	0,046	—	—	—	—	—
	50[1])	0,046	0,108	—	—	—	—	—
	50[2])	0,026	0,057	—	—	—	—	—

Substanță	Conc. % / t °C	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1	1,5
		Presiune osmotică, în atm						
K_2SO_4**)	15...19	—	0,78	0,95	1,6	1,45	—	—
$NaNO_3$**)	15...19	—	1,35	1,64	2,3	2,95	—	—
KNO_3**)	15...19	0,73	1	1,27	1,73	2,05	2,4	3,3
Sulfat de dodecil (Na)	—	0,129	0,138	0,134	—	—	—	—
Sulfat de dodecil (Zn)	—	0,31	0,33	0,334	—	—	—	—

*) Valori calculate, **) valori măsurate cu membrană de ferocianură de cupru, ***) valori măsurate cu membrană de colodiu ;

[1]) Valori observate, [2]) valori corectate pentru îmbibarea gelatinei cu apă.

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele VI-6. *1.* După cum s'a arătat în notele la tabela VI-4-f, se poate deduce termodinamic următoarea ecuaţie a depresiunii punctului de topire:

$$\Delta T = -\frac{RTT_0}{L_t} \ln x_A, \tag{1}$$

în care L_t este căldura latentă molară de topire a componentei A, x_A este fracţia molară a acestei componente, R este constanta universală a gazelor (= 1,986 cal/mol·grad), T este temperatura reală de topire, iar T_0 este punctul de topire al componentei A pure.

Dacă se notează cu x_A fracţia molară a disolvantului şi cu x_B fracţia molară a substanţei disolvate, atunci, prin definiţie, $x_A = 1 - x_B$ şi ecuaţia (1) devine:

$$\Delta T = -\frac{R\,T\,T_0}{L_t} \ln (1 - x_B). \tag{2}$$

Pentru soluţii diluate în care x_B şi ΔT au valori mici, se poate face presupunerea că $-\ln(1 - x_B) = x_B$ şi că $TT_0 = T_0^2$, fiindcă, după cum se ştie:

$$-\ln(1-a) = a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{3} \ldots$$

şi termenii $a^2/2$, $a^3/3, \ldots$ pot fi neglijaţi când a are o valoare destul de mică. In consecinţă:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_t} x_B. \tag{3}$$

Concentraţia, în ecuaţia aceasta, poate fi exprimată şi ca molalitate, m, adică în număr de moli de substanţă disolvată în 1000 grame de disolvant. Prin definiţie:

$$x_B = \frac{m}{m + \dfrac{1000}{M_A}}, \tag{4}$$

în care M_A este greutatea moleculară a disolvantului. Deci:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_t} \left(\frac{m}{m + 1000/M_A} \right). \tag{5}$$

Pentru soluţii foarte diluate, m poate fi neglijat ca termen aditiv pe lângă $1000/M_A$ şi se poate scrie:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_t} \frac{mM_A}{1000} = \frac{M_A R T_0^2 m}{1000\ L_t} \tag{6}$$

Mărimea E_s sau constanta crioscopică este o constantă caracteristică a disolvantului, definită astfel:

$$E_s = \frac{M_A R T_0^2}{1000\ L_t} \tag{7}$$

Dacă se notează cu G_B numărul de grame de substanță disolvată în 1000 grame de disolvant, atunci $m = G_B/M_B$, în care M_B este greutatea moleculară a substanței disolvate. Inlocuind se obține:

$$\Delta T = \frac{E_s G_B}{M_B} \quad \text{sau} \quad M_B = \frac{E_s G_B}{\Delta T} \tag{8}$$

Aceasta este cunoscuta ecuație pentru determinarea greutății moleculare prin măsurarea depresiunii punctului de topire, ΔT. Pentru aplicarea acestei ecuații este deci necesar să se mai cunoască, în afară de ΔT și de concentrația substanței exprimată în grame de substanță la 1000 grame de disolvant, constanta crioscopică E_s. Deși constanta crioscopică se poate calcula *) cu foarte bună concordanță după ecuația (7), se preferă deobicei determinarea ei experimentală folosindu-se o substanță cu greutate moleculară cunoscută și aplicându-se ecuația (8).

In tabelele VI-6-a sunt redate constante crioscopice determinate pe această cale. Exactitatea cu care se determină greutatea moleculară depinde firește de exactitatea cu care este cunoscută constanta crioscopică.

Deși E_s, pentru un anumit disolvant, este considerată ca o constantă, ea poate varia mult cu natura substanței disolvate. Cauzele care produc cele mai mari abateri dela idealitatea soluțiilor, anume: asociația sau disociația moleculelor substanței disolvate, precum și formarea de combinații cu disolvantul, sunt aceleași care conduc la valori eronate ale greutății moleculare. Astfel, atunci când se folosește benzen ca disolvant, este de prevăzut că vor da greutăți moleculare exacte naftalina și tetraclor-etanul, care formează soluții ideale; vor da greutăți moleculare prea mari acidul propionic, fenolul și anilina, ale căror molecule se asociază; vor da greutăți moleculare prea mici: hexafenil-etanul, care se disociază în trifenil-metil.

Dacă se determină greutatea moleculară a unei substanțe în același disolvant, la mai multe concentrații, se obțin valori M_B constante, numai la substanțele care formează soluții ideale (de exemplu la tetraclor-etan în benzen). La multe substanțe se observă o creștere liniară a greutății moleculare cu concentrația (fenomenul apare foarte clar dacă se trasează o curbă a greutății moleculare în funcție de concentrație). In acest caz se obișnuește să se extrapoleze grafic valorile observate pentru concentrația zero, obținându-se astfel greutatea moleculară în soluții foarte diluate, care pot fi considerate ca aproape ideale.

2. Considerații similare celor de mai sus sunt valabile și pentru fenomenul urcării punctului de fierbere al soluțiilor. Se aplică, în cazul acesta, formule analoage ecuațiilor (7) și (8), în care însă se introduce constanta ebulioscopică, E_f, și căldura latentă molară de vaporizare, L_v. In tabela VI-6-c se redau constante E_f determinate experimental pentru disolvanții uzuali folosiți în ebuliometrie. Valori L_v se găsesc în tabelele VI-9 și VI-10.

*) Valori L_t necesare pentru asemenea calcule se găseec în tabelele VI-9 și VI-10.

VI-7. AMESTECURI ŞI SOLE RĂCITOARE. AMESTECURI AZEOTROPICE

VI-7-a. Amestecuri răcitoare

VI-7-a$_1$. Scoborîrea temperaturii la disolvare în apă

In tabelă se indică scăderea de temperatură care se produce la disolvarea cantităţilor de substanţe arătate, în 100 g apă. Temperatura iniţială este temperatura camerei, 10...20 °C.

Substanţă	Diferenţă de temperatură	Substanţă	Diferenţă de temperatură
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 90 g .	15,4	$NaNO_2$ 60 g	27,2
NH_4Cl 30 g	18,4	NH_4SCN 130 g	31,2
$NaNO_3$ 55,2 g	18,5	KSCN 150 g	37,5
$Na_2S_2O_3$ $5H_2O$ 110 g. . .	18,7	NH_4Cl 31 g, $NaNO_3$ 31 g	22
$CaCl_2$ $6H_2O$ 250 g	23,2	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 38 g, $NaNO_3$	
NH_4NO_3 100 g	25	23,5 g, NH_4Cl 23,5 g . .	25
HCl 36,69 % 20,5 g + Na_2SO_4 $10H_2O$ 79,5 g			39,8
HCl 30,13 % 17,5 g + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 82,5 g			37,1

VI-7-a$_2$. Amestecuri răcitoare eutectice

In tabelă se indică temperatura cea mai scăzută (temperatura eutecticului sau punctul criohidratic) care se poate obţine la amestecarea cantităţilor de substanţe arătate, cu 100 g zăpadă sau (mai puţin bine) ghiaţă mărunţită. Atingerea temperaturilor indicate este posibilă numai în cazul unei izolaţii termice bune şi al preparării unei cantităţi suficiente de amestec răcitor.

Substanţă	g substanţă la 100 g zăpadă (ghiaţă)	Temperatura eutecticului °C	Substanţă	g substanţă la 100 g zăpadă (ghiaţă)	Temperatura eutecticului °C
$B(OH)_3$	1,0	—0,7	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . .	36	—7,8
K_2SO_4	7,3	—1,52	KCl	24,6	—10,7
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.	19	—2,1	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.	110	—11
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.	10,2	—1,25	NH_4Cl	22,9	—15,8
KNO_3	12,2	—2,9	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	100	—16
$MgSO_4$ $12H_2O$.	114	—3,9	NH_4NO_3 . . .	45	—16,7
$MgSO_4$ $7H_2O$.	64	—5,2	NaCl $(2H_2O)$.	30,7	—21,2

Scanned with OKEN Scanner

VI-7-a$_2$ (continuare)

Substanță	g substanță la 100 g zăpadă (ghiață)	Temperatura eutecticului °C	Substanță	g substanță la 100 g zăpadă (ghiață)	Temperatura eutecticului °C
$NaBr\,(5H_2O)$.	67	—28	$H_2SO_4 + H_2O$		
C_2H_5OH . . .	105	—30	(H_2SO_4 de 66,2 %)	91	—37
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$			$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ . .	143	—55
$(12H_2O)$	84	—33,6	$HCl\,(3H_2O)$ . .	33	—86
$K_2CO_3 1 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.	91	—36,5			

Note la tabela VI-7-a$_2$. Numerele de molecule de apă, în paranteză, arată compoziția hidratului stabil la punctul eutectic.

O temperatură constantă de circa —78° se obține cu CO_2 solid și disolvanți ca: eter, acetonă, cloroform, tetraclorură de carbon, benzină ușoară.

VI-7-a$_3$. Săruri pentru topirea zăpezii și a gheței

În tabelă se redau cantitățile de zăpadă sau ghiață, în kg, ce pot fi topite cu 100 kg din sarea respectivă, la temperatura indicată.

Sare	kg zăpadă (ghiață)						
	—10°	—15°	—20°	—25°	—30°	—40°	—50°
NaCl	530	435	335	—	—	—	—
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	290	210	165	140	130	—	—
$CaCl_2$, tehn. circa 72 %	361	301	247	218	188	157	137

VI-7-a$_4$. Sole răcitoare și amestecuri antigel

În tabelă se redau cantitățile de substanțe, în grame, ce trebue adăugate la 100 g apă, spre a obține o soluție ce nu înghiață până la temperatura arătată.

Rândul al doilea de cifre (cursiv) la glicol arată compoziția amestecurilor antigel în % volume.

Substanță \ Temp. °C	g substanță la 100 g apă								
	—5°	—10°	—15°	—20°	—25°	—30°	—40°	—50°	—60°
NaCl	8,44	16,1	22,9	29,4	23,8	—	—	—	—
$MgCl_2$	7,66	13,4	17,7	21,1	—	25,9	—	—	—
$CaCl_2$	9,67	16,6	21,9	26,3	29,9	33,3	38,8	43,8	—
Amestec: K_2HPO_4						70			
Amestec: KH_2PO_4	—	—	—	—	—	21	—	—	—
Amestec: K_2CO_3 .						7			
Lactat de sodiu . .	10,5	19	27,5	34	42	49,5	64	80	100
Alcool metilic . . .	9,3	17	24	31	39	46	43	85	—
Alcool etilic . . .	11,1	23	34	46	57,5	69,5	104	—	—
Glicerină	20,5	42	56	68	80	90,5	113	138	—
Glicol	13	28	43	57,5	69,5	82	108	144	—
	15	*23*	*29*	*34*	*39*	*44*	*53*	—	—

Note la tabela VI-7-a$_4$. Pentru a evita coroziunea ferului, se adaugă în solele răcitoare saline, mici cantități de substanțe bazice ca NaOH, Na_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, cromat de sodiu, precum și unii coloizi organici. Pentru a evita coroziunea aluminiului, se adaugă 0,5 % NaF.

Scanned with OKEN Scanner

VI-7-a_5. Soluţii antigel

Soluţii de alcool şi apă

Procente alcool în greutate	Densitate 20°/4°	Punct de îngheţ °C
2,5	0,99363	—1,0
4,8	0,98971	—2,0
6,8	0,98658	—3,0
11,3	0,98006	—5,0
13,8	0,97670	—6,1
16,4	0,97336	—7,5
17,5	0,97194	—8,7
18,8	0,97024	—9,4
20,3	0,96823	—10,6
22,1	0,96578	—12,2
24,2	0,96283	—14,0
26,7	0,95914	—16,0
29,9	0,95400	—18,9
33,8	0,94715	—23,6
39,0	0,93720	—28,7
46,3	0,92193	—33,9
56,1	0,90008	—41,0
71,9	0,86311	—51,3

Soluţii de glicerină şi apă

Procente glicerină în greutate	Densitate 15°/15°	Densitate 20°/20°	Punct de îngheţ °C
10	1,02415	1,02395	—1,6
20	1,04935	1,04880	—4,8
30	1,07560	1,07470	—9,5
40	1,10255	1,10135	—15,4
50	1,12985	1,12845	—23,0
60	1,15770	1,15605	—34,7
70	1,18540	1,18355	—38,9
80	1,21290	1,21090	—20,3
90	1,23950	1,23755	—1,6
100	1,26557	1,26362	17,0

Soluţii de etilen-glicol şi apă

Procente glicol în greutate	Densitate 15,6 °C	Punct de îngheţ °C
12,5	1,019	—3,9
17,0	1,026	—6,7
25,0	1,038	—12,2
32,5	1,048	—17,8
38,5	1,056	—23,3
44,0	1,063	—28,9
49,0	1,069	—34,4
52,5	1,073	—40,0

Scanned with OKEN Scanner

VI-7-b. Amestecuri azeotropice

VI-7-b$_1$. Amestecuri azeotropice binare

In tabelă s'au înregistrat amestecuri azeotropice ale apei și ale unor substanțe organice. Componentele *A* ale acestora din urmă sunt orânduite după formulele lor moleculare și anume pe de o parte după numărul atomilor de carbon, iar la substanțele conținând mai multe elemente, după ordinea următoare: C, H, Br, Cl, F, J, N, O, S. Componentele *B* sunt orânduite după același principiu.

Componentă *A*			Componentă *B*		Date azeotropice	
Formulă	Denumire	*p.f.* °C	Denumire	*p.f.* °C	*p.f.* °C	% în greut. din *A*
H_2O	Apă	100	Acid azotic	86	120,5	32
			Acid bromhidric	—67	126	52,5
			Acid clorhidric	—85	110	79,7
			Acid fluorhidric	19,4	120	63
			Acid iodhidric	—34	127	43
			Acid percloric	110	203	28,4
			Hidrazină	113,5	120	29
			Tetraclorură de carbon	76,75	66	4,1
			Sulfură de carbon	46,25	42,6	3
			Cloroform	61,2	56,1	2,5
			Acid formic	100,75	107,3	22,5
			Cloral	97,75	95	7
			Alcool etilic	78,3	78,15	4,43
			Alcool alilic	96,95	88,2	27,3
			Acid propionic	140,7	99,98	82,3
			Acetat de metil	57,1	56,5	3,5
			Alcool propilic	97,2	87,72	28,31
			Alcool isopropilic	82,44	80,38	12,10
			Acrilat de metil	80	71	7,2
			Metil-etil-cetonă	79,6	73,45	11,0
			Acid butiric	162,45	99,4	81,5
			Acid isobutiric	154,35	99,3	79
			Dioxan	101,32	87,82	18
			Acetat de etil	77,05	70,4	8,2
			Alcool butilic	117,75	92,4	38
			Alcool isobutilic	108,0	89,92	33,2
			Alcool *sec.*-butilic	99,6	88,5	32
			Alcool *tert*-butilic	82,55	79,91	11,76
			Eter etilic	34,5	34,15	1,3
			Furfurol	161,45	97,45	65
			Acetat de propil	101,6	82,2	12,5
			Acetat de isopropil	91,0	77,4	6,2
			Alcool amilic	137,8	95,95	54,0
			Alcool isoamilic	132,06	95,15	49,6
			Alcool *tert.*-amilic	102,25	87,35	27,5

Scanned with OKEN Scanner

VI-7-b_1 (continuare)

Componentă *A*			Componentă *B*		Date azeotropice	
Formulă	Denumire	*p.f.* °C	Denumire	*p.f.* °C	*p.f.* °C	% în greut. din *A*
H_2O	Apă	100	Clor-benzen	132,1	90,2	28,4
			Benzen	80,2	69,25	8,83
			Fenol	182	99,6	90,8
			Anilină	184,25	75	81,8
			Ciclohexan	80,75	68,95	9
			Ciclohexanol	160,65	97,8	80
			Acetat de butil	125	90,2	26,7
			Acetat de isobutil	117,2	87,45	19,5
			Para-aldehidă	125	90	29
			Acetal	104,5	< 97	<30
			Toluen	110,7	84,1	19,6
			Alcool benzilic	205,2	99,9	91
			Acetat de amil	148	95,2	41,0
			Acetat de isoamil	142,1	94,05	35,09
NH_3	Amoniac	—33,6	Trimetil-amină	3,5	<—33,5	73
CCl_4	Tetraclorură de carbon	76,75	Acid formic	100,7	66,65	18,5
			Alcool metilic	64,7	55,70	79,44
			1,2-Diclor-etan	83,7	75,6	79
			Acid acetic	118,5	76,55	97
			Alcool etilic	78,3	65,08	84,15
			Acetonă	56,35	56,28	11,5
			Alcool alilic	96,95	72,32	88,5
			Alcool propilic	97,25	73,1	88 ,5
			Alcool isopropilic	82,45	68,95	82
			Metil-etil-cetonă	79,6	73,8	29
			Acetat de etil	77,05	74,75	57
			Alcool butilic	117,75	76,55	97,5
			Alcool isobutilic	108	75,8	94,5
			Alcool *tert.*-amilic	102,2	76,57	95,5
CS_2	Sulfură de carbon	46,25	Alcool metilic	64,7	37,65	86
			Alcool etilic	78,3	42,4	91
			Acetonă	56,25	39,25	67
			Acetat de metil	57,0	40,15	70
			Alcool isopropilic	82,45	44,6	92
			Acetat de etil	77,1	46,02	92,7
			Eter etilic	34,6	34,5	1
$CHBr_3$	Bromoform	148,3	Acid acetic	118,5	118,3	18
			Alcool isoamilic	130,8	129,9	45
$CHCl_3$	Cloroform	61,2	Acid formic	100,7	59,15	85
			Alcool metilic	64,7	53,5	87,5
			Alcool etilic	78,3	59,3	93,2
			Acetonă	56,25	64,5	79,5
			Acetat de metil	57,05	64,8	77
			Alcool isopropilic	82,45	60,8	95,5
			Metil-etil-cetonă	79,6	79,65	4
			n-Hexan	68,95	59,95	72

Scanned with OKEN Scanner

VI-7-b_1 (continuare)

Componentă *A*			Componentă *B*		Date azeotropice	
Formulă	Denumire	*p.f.* °C	Denumire	*p.f.* °C	*p.f.* °C	% în greut. din *A*
CH_2Cl_2	Diclor-metan	41,5	Alcool metilic	64,7	39,2	92
			Alcool etilic	78,3	41,0	96,5
			Alcool isopropilic	82,45	41,7	99
CH_2O_2	Acid formic	100,7	1,2-Diclor-etan	83,7	77,4	14
			Trimetil-amină	9	179	24,5
			Dioxan	101,35	113,35	43
			Clor-benzen	131,75	93,7	59
			Benzen	80,2	71,05	69
			Toluen	110,7	85,8	50
			o-Xilen	143,6	95,5	74
			m-Xilen	139,0	94,0	70,2
			p-Xilen	138,4	95	70
CH_3J	Iodură de metil	42,6	Alcool metilic	64,7	38,0	93,5
			Alcool etilic	78,3	41,2	96,8
			Acetonă	56,2	41,5	87
			Alcool isopropilic	82,4	42,4	98,2
CH_3O_2N	Nitro-metan	101,15	Alcool metilic	64,7	64,55	9
			Acid acetic	118,5	101,12	96
			Alcool etilic	78,3	75,95	26,8
			Alcool isopropilic	82,35	79,4	31
			Alcool *sec.*-butilic	99,6	90,5	45
			Alcool isobutilic	107,95	94,55	56,5
CH_4O	Alcool metilic	64,7	Tetraclor-etilenă	121,1	63,75	63,5
			Triclor-etilenă	86,95	60,2	36
			cis-1,2-Diclor-etilenă	60,25	51,5	13
			1,1-Diclor-etilenă	31	27,5	6
			1,1,2-Triclor-etan	114	64,5	97
			Acetonitril	81,6	63,45	19
			1,2-Diclor-etan	83,7	60,95	32
			1,1-Diclor-etan	57,3	49,05	11,5
			Bromură de etil	38,4	34,95	4,5
			Eter clormetil-metilic	59,5	56	35
			Iodură de etil	72,3	54,7	18,5
			Acetonă	56,4	55,7	12
			Formiat de etil	54,15	50,95	16
			Acetat de metil	57,0	54,0	19
			Bromură de propil	71,0	54,1	20,2
			Iodură de propil	102,4	63,5	61
			Metilal	42,3	41,85	8,2
			Acrilat de metil	80,0	62,5	54,0
			Metil-etil-cetonă	79,6	63,5	70
			Acetat de etil	77,1	62,25	44
			Acetaldehidă-di-metil-acetal	64,3	57,5	24,2

Scanned with OKEN Scanner

VI-7-b_1 (continuare)

Componentă *A*			Componentă *B*		Date azeotropice	
Formulă	Denumire	*p.f.* °C	Denumire	*p.f.* °C	*p.f.* °C	% în greut. din *A*
CH_4O	Alcool metilic	64,7	Acrilat de etil	43/103	64,5	84,4
			2-Metil-butan	27,95	24,5	4
			n-Pentan	36,15	30,8	9
			Eter etil-propilic	63,6	55,8	28
			Benzen	80,2	58,34	39,6
			Ciclohexenă	82,75	55,9	40
			Ciclohexan	80,75	54,2	61
			n-Hexan	68,95	49,5	~27
			Eter propilic	90,4	63,8	72
			Toluen	110,75	63,82	69
			Metil-ciclohexan	100,95	59,45	43
			n-Heptan	98,45	59,1	51,5
			n-Octan	125,6	63,0	72
			α-Pinen	155,8	64,55	90,7
CH_5N	Metil-amină	—6,5	Trimetil-amină	3,5	< —6,5	70
C_2Cl_4	Tetraclor-etilenă	120,8	1,1,2-Triclor-etan	112,4	112	57
			Acid acetic	118,5	107,35	61,5
			Alcool etilic	78,3	76,75	37
			Glicol	197,4	119,1	94
			Alcool alilic	96,95	93,4	54
			Acid propionic	140,9	119,15	91,5
			Alcool isopropilic	82,4	81,7	30
			Alcool propilic	97,25	94,05	52
			Alcool butilic	117,75	108,95	71
			Alcool isobutilic	108	103,05	60
C_2HCl_3	Triclor-etilenă	86,95	1,2-Diclor-etan	83,75	82,9	18
			Acid acetic	118,5	86,95	96,2
			Alcool etilic	78,3	70,9	73
			Alcool alilic	96,95	80,95	84
			Alcool isopropilic	82,45	75,5	70
			Alcool propilic	97,2	81,75	83
			Alcool butilic	117,75	86,85	97,5
			Alcool *tert.*-butilic	82,55	75,8	67
			Alcool isobutilic	108	85,4	91
			Alcool *tert.*-amilic	102,25	86,67	92,5
C_2HOCl_3	Cloral	97,75	Alcool etilic	78,3	116,2	76
			Metil-ciclohexan	100,95	94,45	57
			n-Heptan	98,45	93	53
C_2H_2	Acetilenă	—84	Etan	—88,3	—94,5	40,7
$C_2H_2Cl_2$	*cis*-1,2-Diclor-etilenă	60,25	Alcool etilic	78,3	57,7	90,2
$C_2H_2Cl_2$	*trans*-1,2-Diclor-etilenă	48,35	Alcool etilic	78,3	46,5	94
$C_2H_2Cl_4$	1,1,2,2-Tetraclor-etan	146,35	Acid cloracetic	189,35	146,25	98,2
			Glicol	197,4	145,05	91
			Furfurol	161,45	161,55	3

Scanned with OKEN Scanner

VI-8-g_2 (continuare)

t °C	H_2	N_2	O_2	CO	H_2O	CO_2	SO_2	Aer
2100	7,58	8,02	8,46	8,10	10,54	13,10	12,84	8,07
2200	7,63	8,06	8,49	8,13	10,63	13,17	12,88	8,09
2300	7,67	8,09	8,53	8,16	10,73	13,23	12,92	8,13
2400	7,71	8,11	8,57	8,19	10,81	13,27	12,96	8,15
2500	7,75	8,15	8,60	8,22	10,89	13,33	12,98	8,19
2600	7,79	8,18	8,64	8,24	10,98	13,37	13,01	8,21
2700	7,82	8,20	8,66	8,26	11,05	13,42	13,03	8,24
2800	7,86	8,23	8,69	8,28	11,13	13,46	13,06	8,26
2900	7,90	8,25	8,73	8,31	11,20	13,51	13,09	8,28
3000	7,93	8,27	8,77	8,33	11,25	13,55	13,12	8,30
gr. molec.	2,016	28,016	32,00	28,01	18,016	44,01	64,066	28.964

t °C	NO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_6H_6	NH_3	H_2S
18	7,16	8,30	11,94	10,20	10,25	20,78	8,50	8,38
100	7,16	8,73	13,53	11,45	11,12	23,51	8,68	8,45
200	7,17	9,48	15,03	12,64	11,79	26,01	8,89	8,59
300	7,22	10,20	16,48	13,73	12,36	28,51	9,16	8,83
400	7,31	10,88	17,86	14,76	12,81	31,17	9,47	—
500	7,39	11,53	19,12	15,69	13,21	—	9,77	—
600	7,47	12,15	20,33	16,52	13,58	—	10,13	—
700	7,55	12,74	21,44	17,26	13,90	—	—	—
800	7,63	13,28	22,49	18,07	14,22	—	—	—
900	7,71	13,79	23,45	18,62	14,49	—	—	—
1000	7,77	14,27	24,33	19,24	14,75	—	—	—
gr. molec.	30,008	16,042	30,068	28,052	26,036	78,108	17,032	34.082

VI-8-h. Capacități calorice ale unor substanțe și materiale cu importanță tehnică, solide, în kcal/kg · °C

Substanță	Temperatură °C	kcal/kg · °C
Alamă	20...100	0,092
Alumină, Al_2O_3	0...100	0,200
Asbest	20...98	0,195
Asfalt	0...100	0,22
Bazalt	0...100	0,20
Beton	0...100	0,21...0,27
Bronz	0...100	0,09
Bumbac	0...100	0,315

Scanned with OKEN Scanner

VI-8-h (continuare)

Substanţă	Temperatură °C	kcal/kg °C
Cărămidă	0...100	0,18...0,22
Cărbune	0	0,16
	100	0,24
	400	0,37
	800	0,44
	1200	0,48
Celuloză-sulfit	20	0,32
Cenuşă	0...100	0,20
Ceramice, materiale	0...100	0,18...0,20
Ciment	20	0,36
Cocs, 15 % cenuşă	20...100	0,193
	20...400	0,272
	20...800	0,328
	20...1000	0,345
Constantan	0...100	0,098
Cuarţ, SiO_2	0...100	0,19
	0...300	0,22
Ebonită	20	0,34
Fontă, 4,22 % C, 1,4 % Si	20...100	0,1308
	20...1000	0,1748
Fontă silicioasă (Termax)	20	0,10...0,14
Grafit	20...100	0,192
	20...500	0,300
	20...1000	0,362
Hârtie şi carton	0...100	0,29...0,32
Kieselgur	0...100	0,21
Lână	0...100	0,41
Lână de sgură	0...100	0,18
Lemn brad uscat	0...100	0,327
Lemn stejar uscat	0...100	0,57
Nisip de cuarţ	0...100	0,22
Oxid de calciu, CaO	0...100	0,1872
Oxid de fer, FeO	0...100	0,1643
Oxid de fer, Fe_2O_3	0...100	0,1588
Oxid de fer, Fe_3O_4	0...100	0,1568
Oxid de magneziu, MgO	0...100	0,2168
Oxid de mangan, MnO	0...100	0,1410
Oxid de mangan, MnO_2	0...100	0,1479
Oxid de mangan, Mn_3O_4	0...100	0,1421
Parafină	0...100	0,19
Piatră de var, $CaCO_3$	0...100	0,19...0,25
Piele	20	0,36
Pietre diverse uscate	0...100	0,18...0,22
Plută	0...100	0,49
Porţelan dur	0...300	0,21
	15...1000	0,25
Sare, NaCl	0...100	0,2006
Sicromal	20	0,116...0,118

Scanned with OKEN Scanner

VI-8-h (continuare)

Substanţă	Temperatură °C	kcal/kg °C
Sticlă	0...500	0,23
	0...900	0,25
Sticlă de cuarţ	0...100	0,19
Vată de sticlă	0...100	0,19...0,21
V2A, V4A-oţel	15...583	0,125
Zid de cărămidă	0...100	0,22

VI-8-i. Capacitatea calorică, C_p, şi entalpia, ΔH, a ferului, între 273° şi 2200 °K

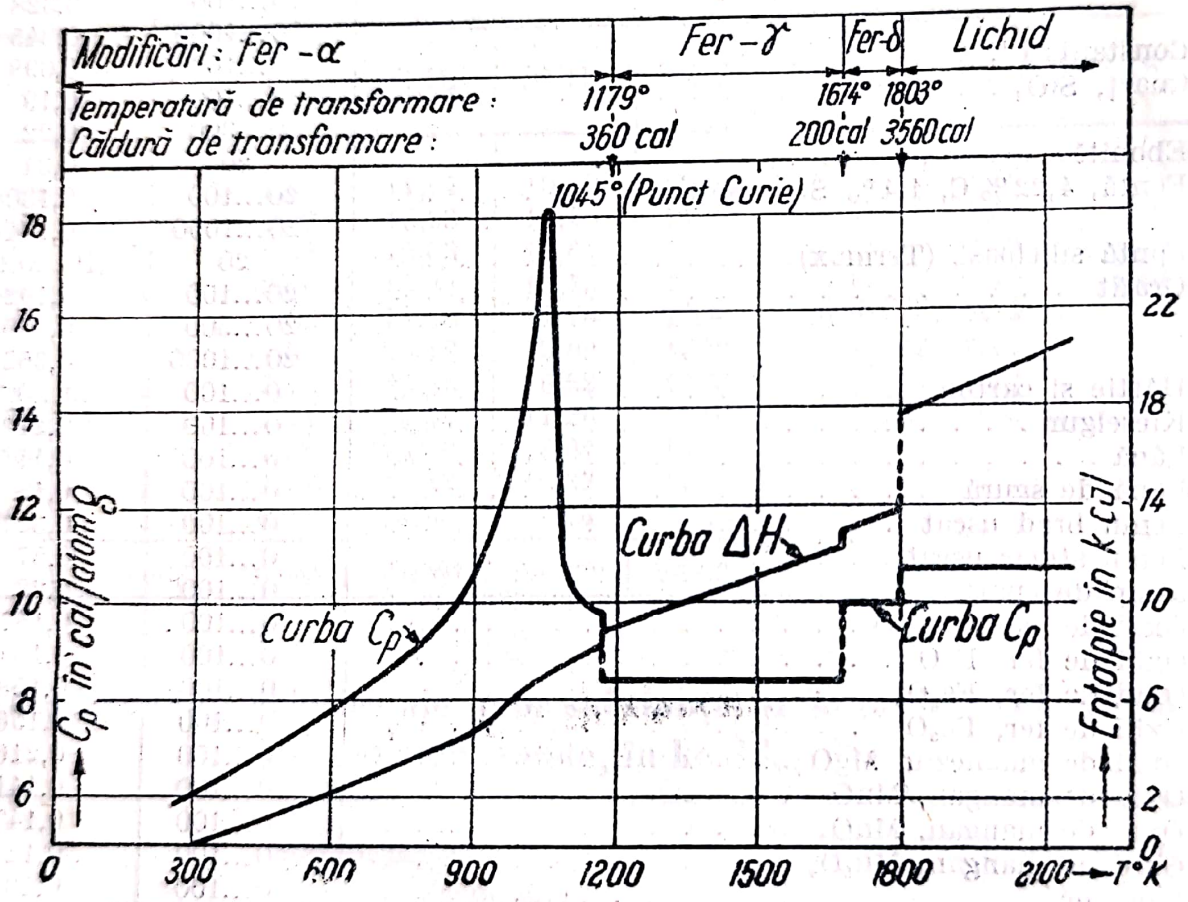


Fig. 6

Note la diagrama VI-8-i. In diagramă se reprezintă capacitatea calorică „adevărată" a ferului (curba C_p), între 273° şi 2200 °K. Se observă la 1179 °K (= 906 °C) şi la 1674 °K (= 1401 °C), două discontinuităţi abrupte în curbă, corespunzând transformărilor: Fe-α în Fe-γ şi Fe-γ în Fe-δ. Căldura absorbită în aceste transformări se numeşte „căldură de transformare polimorfă", se măsoară separat (v. tabela VI-9-d) şi nu se include în curba de C_p (altfel $C_p = \infty$, căci pentru o creştere infinitesimală a tem-

peraturii dT, s'ar produce o creştere finită a căldurii absorbite). După cum se vede, transformările *abrupte* ale unei faze solide în alta, au asupra capacităţii calorice aceeaşi influenţă ca topirea sau vaporizarea. In curba de C_p a ferului se observă saltul abrupt produs de topire, în dreptul temperaturii de 1803 °K (= 1530 °C), corespunzând punctului de topire. Din diagramă se mai observă că Fe-γ, Fe-δ şi ferul lichid au C_p constant.

Se mai observă o variaţie importantă a capacităţii calorice a ferului în jurul temperaturii de 1045 °K (= 772 °C; punctul lui Curie). Această variaţie nu este însă abruptă, ci se întinde pe un interval mai mare de temperatură. Ea corespunde trecerii formei feromagnetice a ferului în forma paramagnetică (numită înainte şi Fe-β). Acestea nu sunt forme polimorfe, ambele având aceeaşi structură cristalină (reţea cubică centrată intern, a ferului-α). Deasupra temperaturii de circa 770 °C, orientarea paralelă a magneţilor permanenţi elementari, care determină feromagnetismul, se distruge din cauza creşterii energiei interne a cristalului. Fenomenul acesta se petrece pe un interval mai larg de temperatură; absorpţia de căldură ducând la pierderea stării de orientare magnetică se face progresiv, cu un maximum la punctul lui Curie. Comportarea aceasta duce la forma neregulată, cu un maximum, a curbei de C_p.

Este evident că o asemenea curbă nu se poate exprima printr'o ecuaţie simplă, integrabilă. Pentru scopuri practice s'au calculat capacităţi calorice medii, C_m, din entalpii, ΔH, determinate experimental prin încălzirea ferului la diferite temperaturi şi cedarea căldurii absorbite într'un calorimetru. Valori de felul acesta sunt redate în tabela VI-8-j; ele includ căldurile de transformare polimorfă, precum şi căldura de topire, absorbite între temperatura t_0 (= 0 °C) şi temperatura t. In diagrama VI-8-i este redată şi curba variaţiei entalpiei ΔH, exprimată în kcal/atom-gram de Fe (scara din partea dreaptă a diagramei).

VI-8-j. Capacitatea calorică medie, c_m, şi entalpia, $\Delta H\ [= c_m (t - t_0)]$, a ferului, între $t_0 = 0$ °C şi $t = 100 \ldots 1700$ °C

t °C	c_m kcal/kg·°C	ΔH kcal/kg	t °C	c_m kcal/kg·°C	ΔH kcal/kg
100	0,107	10,7	950	0,167	159,1
150	0,1112	16,7	1000	0,1695	169,5
200	0,1135	22,7	1050	0,169	177,1
250	0,1168	29,2	1100	0,168	184,8
300	0,1191	35,7	1150	0,167	191,9
350	0,1232	42,8	1200	0,166	199,1
400	0,1246	49,8	1250	0,165	206,5
450	0,1288	57,9	1300	0,165	214,0
500	0,132	66,0	1350	0,165	222,2
550	0,135	74,4	1400	0,165	230,4
600	0,138	82,8	1450	0,166	240,0
650	0,142	92,5	1500	0,167	249,6
700	0,146	102,3	1550*)	0,208	323,0
750	0,153	114,4	1600	0,208	332,8
800	0,162	129,6	1650	0,208	342,5
850	0,164	139,1	1700	0,207	352,2
900	0,165	148,6			

*) Fe lichid.

VI-8-k. Călduri specifice ale unor soluţii apoase

Căldura specifică a soluţiilor indicate în tabelă este raportată la căldura specifică a apei de aceeaşi temperatură. Concentraţia soluţiilor este dată în moli de apă la un mol de substanţă (anhidră).

Substanţă	Temp. °C	Concentraţie 25	50	100
Acetic, acid	21...52	0,957	0,977	0,987
Aluminiu, sulfat	21...53	—	—	0,870
Amoniu, acetat	17,5	0,911	0,951	0,976
clorură	18	0,881	0,937	0,966
hidroxid	18	—	0,999	—
nitrat	18	0,880	0,929	0,962
sulfat	19...51	0,803	0,879	0,933
Argint, nitrat	25...52	0,750	0,849	0,913
Azotic, acid	18	—	0,930	0,963
Bariu, clorură	22...27	—	0,780	0,875
Cadmiu, sulfat	12	0,696	0,813	0,893
Calciu, acetat	22...52	—	0,896	0,939
clorură	21...51	0,754	0,851	0,917
nitrat	21...51	0,760	0,846	0,911
Clorhidric, acid	18	—	0,932	0,964
Cromic, acid	21...53	0,825	0,896	0,942
Cupru, clorură	19...51	0,779	0,864	0,920
nitrat	18...50	—	0,826	0,899
sulfat	18...23	—	0,841	0,908
Fer III, clorură	0...98	0,666	0,750	0,854
Lactic, acid	16,5	0,947	0,970	0,982
Litiu, clorură	11	—	0,941	0,973
hidroxid	13	—	0,958	0,978
Magneziu, clorură	22...52	0,772	0,866	0,923
nitrat	19...51	—	0,832	0,903
sulfat	18	—	0,857	0,917
Mangan, clorură	0...98	0,787	0,861	0,914
nitrat	19...51	—	0,832	0,903
sulfat	19...51	—	0,844	0,912
Nichel, clorură	24...55	0,735	0,831	0,902
nitrat	24...55	0,717	0,823	0,895
sulfat	25...56	—	0,837	0,910
Oxalic, acid	20...52	—	0,942	0,965
Plumb, acetat	18...51	0,682	0,794	0,881
nitrat	18...51	—	0,750	0,851
Potasiu, bromură	20...51	0,769	0,864	0,925
carbonat	21...52	0,760	0,851	0,916
clorură	18	0,828	0,904	0,948
cromat	20...51	—	0,810	0,890
hidroxid	18	—	0,916	0,954
iodură	20...51	0,715	0,830	0,906

Scanned with OKEN Scanner

VI-8-k (continuare)

Substanţă	Temp. °C	Concentraţie 25	50	100
Potasiu, nitrat	18...23	0,832	0,900	0,943
oxalat	21...52	—	0,839	0,908
sulfat	19...52	—	—	0,902
Sodiu, acetat	18	—	0,938	0,965
bromură	20...52	0,809	0,886	0,939
carbonat	21...52	0,865	0,907	0,943
clorură	18	0,880	0,931	0,962
cromat	21...52	0,781	0,856	0,913
hidroxid	18	0,908	0,942	0,968
iodură	20...51	0,749	0,850	0,917
nitrat	18	0,863	0,918	0,950
sulfat	21...52	0,819	0,878	0,960
Stronţiu, clorură	21...26	—	0,814	0,894
nitrat	19...51	—	0,817	0,890
Sulfuric, acid	21	0,854	0,915	0,956
Zinc, clorură	19...51	0,796	0,884	0,933
nitrat	20...52	0,718	0,823	0,899
sulfat	20...52	—	0,842	0,911

Note la tabelele VI-8. Capacităţi calorice. *1.* Pentru definiţii şi indicaţii de utilizare a tabelelor în calcule v. notele VI-12. Aici mai sunt amintite următoarele:

2. Simboluri:

c_p = capacitatea calorică la presiune constantă, în cal/g·grad;
c_v = capacitatea calorică la volum constant, în cal/g·grad;
C_p = capacitatea calorică molară la presiune constantă $= c_p \cdot M$ în cal/mol·grad;
C_v = capacitatea calorică molară la volum constant $= c_v \cdot M$ în cal/mol·grad;
M = greutatea moleculară a gazului.

3. Conform teoriei cinetice a gazelor, pentru gazele ideale monoatomice, sunt valabile următoarele relaţii:

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} 1{,}986 \text{ cal/mol·grad},$$

$$\cong 3 \text{ cal/mol·grad}.$$

Cum pentru toate gazele ideale

$$C_p = C_v + R,$$

urmează că, pentru gazele monoatomice:

$$C_p = 4{,}966 \text{ cal/mol·grad},$$

$$\cong 5 \text{ cal/mol·grad},$$

iar:

$$\frac{C_p}{C_v} \cong \frac{5}{3} = 1{,}666.$$

Pentru gazele ideale biatomice:

$$C_v = \frac{5}{2} R \cong 5 \text{ cal/mol·grad},$$

iar

$$\frac{C_p}{C_v} \cong \frac{7}{5} = 1{,}4.$$

Pentru gazele poliatomice, C_v are valori mai mari, iar raportul căldurilor specifice are valori mai mici, tinzând către unitate.

4. In industrie gazele se măsoară, deobicei, prin volumul lor; deaceea, de multe ori, se raportează capacitatea lor calorică la unitatea de volum. Unitatea de volum tehnică pentru gaze este metrul cub normal, m^3N (v. pentru definiţie şi tabelele X-4). Prin *capacitate calorică pe* m^3N, [C_p (m^3N)], se înţelege capacitatea calorică a unei mase constante de gaz, indiferent de temperatura şi presiunea reală a gazului. Astfel, prin capacitatea calorică pe m^3N de oxigen, la 1000 °C, se înţelege capacitatea calorică a unei mase de oxigen conţinută într'un metru cub în condiţii normale (0 °C şi 1 atm), adică a masei de 1,44 kg O_2, şi nu pentru masa unui m^3 de O_2 la 1000 °C.

Valorile C_p sau C_m din tabelele VI-8 (exprimate în cal/mol) se pot converti în valori C_p (m^3N) sau C_m (m^3N), cu ajutorul uneia din relaţiile de mai jos:

$$C_p \text{ (vol)} = \frac{C_p}{V_m} \text{ kcal/m}^3N,$$

$$C_p \text{ (vol)} = \frac{\rho_0^{760} C_p}{M} \text{ kcal/m}^3N,$$

în care V_m este volumul molar normal al gazului respectiv, în l/mol (la 0 °C şi 760 mm Hg) (v. tabela VI-2-b), ρ_0^{760} este densitatea gazului în condiţii normale, în g/l (v. tabelele V-1), iar M este greutatea moleculară a gazului.

5. Pentru evaluarea căldurii molare, la presiune constantă, a hidrocarburilor saturate gazoase, C_nH_{2n+2}, când aceasta nu este cunoscută din tabele, se poate utiliza formula aproximativă, valabilă între 0...t °C:

$$C_p = 4{,}4 + 4{,}4\,n + (0{,}012 + 0{,}006\,n)t \text{ cal/mol · grad},$$

în care n este numărul de atomi de carbon din moleculă şi t este temperatura în grade Celsius.

6. Capacitatea calorică a solidelor. După regula lui Dulong şi Petit, capacităţile calorice ale elementelor solide cristaline (călduri atomice = c_p × greutatea atomică) sunt constante şi egale cu 6,2 calorii pe atom-gram şi grad. Această regulă se aplică în mod satisfăcător tuturor elementelor cu greutăţi atomice mai mari decât 40, la temperatura camerei.

Din teoria cinetică, Boltzmann a dedus că, pentru elementele solide cristalizate, C_v poate atinge valoarea maximă $3R = 5{,}97$ calorii pe atom-gram şi grad. Diferenţa faţă de valoarea empirică a regulii lui Dulong şi Petit provine din faptul că în realitate se măsoară C_p.

Capacităţile calorice ale elementelor uşoare, cum sunt carbonul, hidrogenul, borul, siliciul, oxigenul, fluorul, fosforul şi sulful, sunt mult mai mici decât indică aceste reguli. Căldurile atomice ale tuturor elementelor în stare solidă descresc mult cu temperatura, tinzând spre valoarea zero la temperatura zero grade absolute.

După *regula lui Kopp*, capacitatea calorică a unui compus solid este aproximativ egală cu suma capacităţilor calorice ale elementelor constituente, dacă se folosesc urmă-

toarele valori C_p: C, 1,8; H, 2,3; B, 2,7; Si, 3,8; O, 4,0; F, 5,0; P, 5,4; S, 5,4; toate celelalte elemente, 6,2. Cum capacităţile calorice ale elementelor variază cu temperatura, este evident că regula empirică de mai sus nu este exactă. Deaceea ea nu trebue utilizată decât atunci când lipsesc date experimentale.

Capacitatea calorică totală a amestecurilor heterogene este egală cu suma capacităţilor calorice ale părţilor componente. Când se formează soluţii, această aditivitate deobicei dispare.

7. Capacitatea calorică a lichidelor. Pentru multe substanţe capacitatea calorică în starea lichidă este mai mare decât capacitatea calorică în starea solidă şi în starea gazoasă. Când lipsesc date experimentale se poate aplica regula lui Kopp, folosind următoarele capacităţi calorice atomice: C, 2,8; H, 4,3; B, 4,7; Si, 5,8; O, 6,0; F, 7,0; P, 7,4; S, 7,4 şi pentru majoritatea celorlalte elemente, valoarea 8.

Apa are o capacitate calorică mai mare decât toate celelalte substanţe cu excepţia amoniacului şi a câtorva combinaţii organice. Capacitatea calorică a apei are un minimum la 35 °C.

In tabela VI-8-d, se redau capacităţile calorice ale apei fără aer. Capacităţile calorice ale soluţiilor apoase diluate sunt aproximativ egale cu ale apei prezente. Prin mărirea concentraţiei, capacitatea calorică a soluţiilor, în general, scade, după cum rezultă din tabela VI-8-k, în care se redau căldurile specifice ale unor soluţii apoase. Pentru definiţia capacităţii calorice şi a căldurii specifice, v. notele VI-12.

VI-9. CĂLDURI LATENTE DE TOPIRE, VAPORIZARE ŞI TRANSFORMARE POLIMORFĂ

VI-9-a. Călduri latente de topire şi de vaporizare ale elementelor *)

Element	Căldură de topire		Căldură de vaporizare	
	t_t °C	l_t cal/g	t_v °C	l_v cal/g
Aluminiu	658	79,6		
Antimoniu	630	90,7	755	320
Argint	960	24,9	1 atm	517
Arsen cenuşiu, solid As_4			817	(112)
Arsen lichid As_4			817	(37)
Aur	1063	15,7		
Azot	63,08 °K	6,10	—195,5	47,6
Bariu			1537	308
Bismut	271	14,1		
Brom	—7	2,58	58	45,6
Cadmiu	321	13,99		
Calciu	809	78,5	1439	1010
Clor			—35,8	61,9
			—22	67,4
			+8	62,7
Cobalt	1489	67,0		
Crom	1550	32		

*) Călduri latente de topire şi de vaporizare ale elementelor se găsesc şi în tabela VI-10-a.

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h$_3$. Echilibre chimice heterogene cu fază gazoasă

Formarea hidrocarburilor din elemente:

$$n\,C_{(grafit)} + \frac{m}{2}\,H_{2(gaz)} \rightleftarrows C_nH_{m(gaz)}$$

$$K_p = \frac{p_{C_nH_m}}{p_{H_2}^{m/2}}.$$

In fiecare coloană verticală, sub formula unei hidrocarburi, este indicată valoarea respectivă pentru $\frac{1}{n}\log K_p$.

Temp. °K	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	C_2H_4	C_2H_2	C_6H_6
273	10,53	5,10	3,2	1,27	—4,59	—20,49	—3,91
373	6,37	2,24	0,85	—0,55	—3,98	—14,60	—3,27
473	3,97	0,58	—0,50	—1,58	—3,63	—11,20	—2,90
573	2,39	—0,49	—1,38	—2,26	—3,40	—8,99	—2,66
673	1,29	—1,24	—2,00	—2,75	—3,23	—7,43	—2,49
773	0,48	—1,80	—2,45	—3,11	—3,11	—6,27	—2,36
873	—0,16	—2,24	—2,80	—3,38	—3,02	—5,39	—2,27
973	—0,66	—2,58	—3,09	—3,60	—2,95	—4,68	—2,19
1073	—1,07	—2,86	—3,32	—3,78	—2,89	—4,10	—2,13
1173	—1,41	—3,09	—3,51	—3,92	—2,84	—3,62	—2,08
1273	—1,69	—3,29	—3,67	—4,05	—2,80	—3,22	—2,03
1373	—1,93	—3,46	—3,80	—4,15	—2,76	—2,88	—1,99
1473	—2,15	—3,60	—3,92	—4,25	—2,73	—2,58	—1,96
1573	—2,33	—3,78	—4,02	—4,32	—2,70	—2,32	—1,93
1673	—2,49	—3,84	—4,11	—4,39	—2,68	—2 09	—1,91

Cifrele tabelei sunt calculate din date termochimice, pentru parafine C_nH_{2n+2} normale, cu ajutorul ecuaţiei:

$$\log K_p = \frac{14\,700 + 6000\,n}{4{,}573\,T} - \frac{25\,n + 1}{4{,}573}.$$

iar pentru olefine C_nH_{2n} după ecuaţia:

$$\log K_p = \frac{6500\,n - 18\,700}{4{,}573\,T} - \frac{24\,n - 26{,}9}{4{,}573}.$$

Intre K_p şi gradul de disociere α există relaţia:

$$K_p = \frac{2(1-\alpha)}{(m\alpha)^{m/2}}\left[\frac{P}{2-\alpha\,(2-m)}\right]^{\frac{2-m}{2}}$$

Conţinutul procentual în C_nH_m este redat de:

$$100\,\frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}\,(2-m)}.$$

VI-11-g_2. Ecuații simplificate ale energiilor libere de formare, ΔG^0, ale unor hidrocarburi

In tabelă sunt redate constantele A și B ale ecuațiilor de forma generală:

$$\Delta G^0 \text{ (kcal/mol)} = A + BT$$

Substanță	Constanta A	Constanta B	Substanță	Constanta A	Constanta B
Metan	−21,470	+0,0260	Butadienă	+22,250	+0,0426
Etan	−24,900	+0,0510	Ciclohexan	−36,500	+0,1396
Etilenă	+9,100	+0,0190	Metil-ciclohexan	−43,300	+0,1623
Propilenă	+1,010	+0,0423	Benzen	+17,200	+0,0430
1-Butenă	−5,200	+0,0673	Toluen	+6,800	+0,0676
trans-2-Butenă	−7,920	+0,0702	*m*-Xilen	+0,300	+0,0935
cis-2-Butenă	−6,975	+0,0697	Naftalină	+28,600	+0,0660
iso-Butenă	−7,160	+0,0672	Antracen	+40,000	+0,0924
Acetilenă	+53,350	−0,0127	Difenil	+37,100	+0,0873

VI-11-h. Echilibre chimice

VI-11-h_1. Echilibre chimice homogene în gaze

In următoarele tabele sunt redate: constantele de echilibru, K_p, gradele de disociere, α, pentru câteva echilibre în fază gazoasă, și: ΔH_0 = căldura de reacție (căldura de disociere) la $T = 0°$ și $P = 1$ atm (cu excepția indicațiilor contrare).

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

$\Delta H_{0^\circ} = 102{,}6$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_H^2}{p_{H_2}}$	α 1 atm	α 2 atm	α 10 atm	α 100 atm
298,1	$1{,}6 \cdot 10^{-71}$	$2{,}0 \cdot 10^{-36}$	—	—	—
600	$3{,}6 \cdot 10^{-33}$	$3{,}0 \cdot 10^{-17}$	—	—	—
1000	$7{,}0 \cdot 10^{-18}$	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	$9{,}35 \cdot 10^{-10}$	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
1600	$3{,}59 \cdot 10^{-9}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$	$9{,}47 \cdot 10^{-6}$	$3{,}06 \cdot 10^{-6}$
2000	$3{,}10 \cdot 10^{-6}$	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$	$6{,}22 \cdot 10^{-4}$	$2{,}78 \cdot 10^{-4}$	$8{,}80 \cdot 10^{-5}$
2600	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$1{,}45 \cdot 10^{-2}$	$6{,}46 \cdot 10^{-3}$	$2{,}04 \cdot 10^{-3}$
3000	$2{,}78 \cdot 10^{-2}$	$8{,}35 \cdot 10^{-2}$	$5{,}88 \cdot 10^{-2}$	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$	$8{,}34 \cdot 10^{-3}$
3500	0,383	0,296	0,214	$9{,}74 \cdot 10^{-2}$	$3{,}09 \cdot 10^{-2}$
4000	2,768	0,639	0,507	0,254	$8{,}29 \cdot 10^{-2}$
5000	44,66	0,958	0,921	0,726	0,317

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h_1 (continuare)

$O_2 \rightleftarrows 2O$

$\Delta H_0 = 117{,}35$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_O^2}{p_{O_2}}$	α 1 atm	α 2 atm	α 10 atm	α 100 atm
298,1	$1{,}7 \cdot 10^{-81}$	$2{,}6 \cdot 10^{-41}$	—	—	—
600	$1{,}2 \cdot 10^{-37}$	$1{,}9 \cdot 10^{-19}$	—	—	—
1000	$3{,}3 \cdot 10^{-20}$	$9{,}1 \cdot 10^{-9}$	$6{,}43 \cdot 10^{-11}$	$2{,}87 \cdot 10^{-11}$	$9{,}09 \cdot 10^{-12}$
1600	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}59 \cdot 10^{-6}$	$2{,}50 \cdot 10^{-6}$	$7{,}91 \cdot 10^{-7}$
2000	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$	$1{,}13 \cdot 10^{-4}$	$3{,}58 \cdot 10^{-5}$
2600	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	$8{,}73 \cdot 10^{-3}$	$3{,}90 \cdot 10^{-3}$	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$
3000	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$5{,}92 \cdot 10^{-2}$	$4{,}18 \cdot 10^{-2}$	$1{,}87 \cdot 10^{-2}$	$5{,}92 \cdot 10^{-3}$
3500	0,263	0,249	0,178	$8{,}08 \cdot 10^{-2}$	$2{,}56 \cdot 10^{-2}$
4000	2,36	0,609	0,478	0,236	$7{,}66 \cdot 10^{-2}$
5000	51,53	0,941	0,93	0,75	0,338

$\frac{2}{3}O_3 \rightleftarrows O_2$ | $O_3 \rightleftarrows O_2 + O$

$\Delta H_0 = 34{,}513$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_{O_2}}{(p_{O_3})^{2/3}}$	$K_p = \frac{p_{O_2} \cdot p_O}{p_{O_3}}$
298,1	$3{,}09 \cdot 10^{28}$	$1{,}26 \cdot 10^{-12}$
500	$2{,}8 \cdot 10^{18}$	$4{,}56 \cdot 10^{-5}$
1000	$1{,}07 \cdot 10^{11}$	$1{,}95 \cdot 10$
1500	$3{,}45 \cdot 10^{8}$	$1{,}54 \cdot 10^{3}$
2000	$1{,}95 \cdot 10^{7}$	$1{,}41 \cdot 10^{4}$
2500	$3{,}44 \cdot 10^{6}$	$5{,}27 \cdot 10^{4}$
3000	$1{,}08 \cdot 10^{6}$	$1{,}28 \cdot 10^{5}$
4000	$2{,}51 \cdot 10^{5}$	$3{,}93 \cdot 10^{5}$

$J_2 \rightleftarrows 2J$

$\Delta H_0 = 35{,}39$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_J^2}{p_{J_2}}$	α
298,1	$7{,}95 \cdot 10^{-22}$	$1{,}41 \cdot 10^{-11}$
400	$4{,}26 \cdot 10^{-15}$	$3{,}26 \cdot 10^{-8}$
600	$1{,}63 \cdot 10^{-8}$	$6{,}39 \cdot 10^{-5}$
800	$3{,}24 \cdot 10^{-5}$	$2{,}85 \cdot 10^{-3}$
1000	$3{,}32 \cdot 10^{-3}$	$2{,}88 \cdot 10^{-2}$
1200	$7{,}22 \cdot 10^{-2}$	0,1332
1400	0,654	0,3749
1600	3,48	0,6821
1800	12,87	0,9303
2000	36,60	0,9495

$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$

$\Delta H_0 = 56{,}900$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}}$	α
298,1	$2{,}1 \cdot 10^{-37}$	$2{,}3 \cdot 10^{-19}$
1000	$2{,}45 \cdot 10^{-7}$	$2{,}47 \cdot 10^{-4}$
1600	$1{,}29 \cdot 10^{-2}$	$5{,}67 \cdot 10^{-2}$
2000	0,570	0,353
2200	2,27	0,602
2400	7,23	0,802
2600	19,2	0,909
2800	44,6	0,958
3000	92,5	0,979

$S_2 \rightleftarrows 2S$

$\Delta H_0 = 75{,}61$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_S^2}{p_{S_2}}$	α
298,1	$2{,}29 \cdot 10^{-51}$	$2{,}4 \cdot 10^{-26}$
600	$6{,}21 \cdot 10^{-23}$	$3{,}9 \cdot 10^{-12}$
800	$7{,}43 \cdot 10^{-16}$	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
1000	$1{,}37 \cdot 10^{-11}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$
1250	$3{,}67 \cdot 10^{-8}$	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$
1500	$7{,}23 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
1750	$3{,}18 \cdot 10^{-4}$	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$
2000	$5{,}49 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$
2500	$3{,}03 \cdot 10^{-1}$	$2{,}65 \cdot 10^{-1}$
3000	4,45	$7{,}26 \cdot 10^{-1}$

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h_1 (continuare)

$N_2 \rightleftarrows 2N$

$\Delta H_0 = 169{,}3$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_N^2}{p_{N_2}}$	α
298,1	$1{,}4 \cdot 10^{-119}$	$1{,}9 \cdot 10^{-60}$
1000	$1{,}3 \cdot 10^{-31}$	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$
2000	$9{,}8 \cdot 10^{-13}$	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$
2600	$2{,}40 \cdot 10^{-8}$	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$
3000	$2{,}18 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$
3500	$3{,}43 \cdot 10^{-3}$	$2{,}93 \cdot 10^{-2}$
4000	$2{,}95 \cdot 10^{-1}$	0,262

$P_2 \rightleftarrows 2P$

$\Delta H_0 = 115{,}45$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_P^2}{p_{P_2}}$	α
298,1	$2{,}57 \cdot 10^{-80}$	$8{,}0 \cdot 10^{-41}$
1273	$9{,}10 \cdot 10^{-15}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
1773	$4{,}52 \cdot 10^{-9}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$
2273	$7{,}53 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
2773	$8{,}80 \cdot 10^{-4}$	$1{,}48 \cdot 10^{-2}$
3273	$2{,}49 \cdot 10^{-2}$	$7{,}83 \cdot 10^{-2}$

$K_2 \rightleftarrows 2K$

$\Delta H_0 = 11{,}8$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_K^2}{p_{K_2}}$	α	P vs. vap. P=mmHg	Temp. °K	$K_p = \frac{p_K^2}{p_{K_2}}$	α	P vs. vap. P=mmHg
373,1	$3{,}01 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}83 \cdot 10^{-5}$	773,1	$1{,}71 \cdot 10^{3}$	$3{,}13 \cdot 10^{-2}$	28,07
473,1	10,05	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}55 \cdot 10^{-3}$	873,1	$4{,}37 \cdot 10^{3}$	$5{,}36 \cdot 10^{-2}$	127,4
573,1	$1{,}15 \cdot 10^{2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,29	973,1	$9{,}32 \cdot 10^{3}$	$8{,}01 \cdot 10^{-2}$	423,6
673,1	$5{,}07 \cdot 10^{2}$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$	3,95	1030,4	$1.34 \cdot 10^{4}$	$9{,}69 \cdot 10^{-2}$	760,0

Valorile pentru α sunt calculate din presiunile de vapori cu ajutorul ecuației :

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

$C_2 \rightleftarrows 2C$

$\Delta H_0 = 83$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_C^2}{p_{C_2}}$	α	Temp. °K	$K_p = \frac{p_C^2}{p_{C_2}}$	α
2000	$7{,}76 \cdot 10^{-13}$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$	5000	$1{,}51 \cdot 10^{-1}$	$1{,}91 \cdot 10^{-1}$
3000	$1{,}38 \cdot 10^{-6}$	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	6000	2,95	$6{,}52 \cdot 10^{-1}$
4000	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$			

$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2 O_2$

$\Delta H_0 = 57{,}111$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$	α 1 atm	α 2 atm	α 10 atm	α 100 atm
1000	$8{,}73 \cdot 10^{-11}$	$2{,}48 \cdot 10^{-7}$	$1{,}97 \cdot 10^{-7}$	$1{,}15 \cdot 10^{-7}$	$5{,}34 \cdot 10^{-8}$
1500	$1{,}92 \cdot 10^{-6}$	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	$9{,}06 \cdot 10^{-5}$	$4{,}21 \cdot 10^{-5}$
1750	$4{,}32 \cdot 10^{-5}$	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$	$7{,}19 \cdot 10^{-4}$	$3{,}34 \cdot 10^{-4}$
2000	$2{,}96 \cdot 10^{-4}$	$5{,}60 \cdot 10^{-3}$	$4{,}45 \cdot 10^{-3}$	$2{,}60 \cdot 10^{-3}$	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$
2250	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	$8{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}72 \cdot 10^{-3}$
2500	$6{,}18 \cdot 10^{-3}$	$4{,}25 \cdot 10^{-2}$	$3{,}37 \cdot 10^{-2}$	$1{,}97 \cdot 10^{-2}$	$9{,}16 \cdot 10^{-3}$
2750	$1{,}88 \cdot 10^{-2}$	$8{,}91 \cdot 10^{-2}$	$7{,}08 \cdot 10^{-2}$	$4{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$
3000	$4{,}73 \cdot 10^{-2}$	$1{,}64 \cdot 10^{-1}$	0,131	$7{,}64 \cdot 10^{-2}$	$3{,}55 \cdot 10^{-2}$

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h_1 (continuare)

$HCl \rightleftarrows {}^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl_2$

$\Delta H_0 = 21{,}98$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_{HCl}}{(p_{H_2} \cdot p_{Cl_2})^{1/2}}$	$(1-\alpha)$
298,1	$4{,}81 \cdot 10^{16}$	1,00
600	$3{,}33 \cdot 10^{8}$	1,00
1000	$1{,}81 \cdot 10^{5}$	1,00
1600	$2{,}53 \cdot 10^{3}$	0,9992
2000	$6{,}02 \cdot 10^{2}$	0,9967
2200	$3{,}58 \cdot 10^{2}$	0,9944
2400	$2{,}31 \cdot 10^{2}$	0,9914
2600	$1{,}59 \cdot 10^{2}$	0,9876
2800	$1{,}16 \cdot 10^{2}$	0,9831
3000	$8{,}72 \cdot 10$	0,9776

$HJ \rightleftarrows {}^1/_2H_2 + {}^1/_2J_2$

$\Delta H_0 = 1{,}235$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{(p_{H_2} \cdot p_{J_2})^{1/2}}{p_{HJ}}$	α
298,1	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	$8{,}2 \cdot 10^{-2}$
400	$7{,}12 \cdot 10^{-2}$	$1{,}25 \cdot 10^{-1}$
600	$1{,}20 \cdot 10^{-1}$	$1{,}94 \cdot 10^{-1}$
800	$1{,}64 \cdot 10^{-1}$	$2{,}47 \cdot 10^{-1}$
1000	$1{,}94 \cdot 10^{-1}$	$2{,}8 \cdot 10^{-1}$
1200	$2{,}21 \cdot 10^{-1}$	$3{,}07 \cdot 10^{-1}$
1400	$2{,}44 \cdot 10^{-1}$	$3{,}29 \cdot 10^{-1}$
1600	$2{,}62 \cdot 10^{-1}$	$3{,}44 \cdot 10^{-1}$
1800	$2{,}77 \cdot 10^{-1}$	$3{,}57 \cdot 10^{-1}$
2000	$2{,}90 \cdot 10^{-1}$	$3{,}68 \cdot 10^{-1}$

$H_2S \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2S_2$

$\Delta H_0 = 19{,}24$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_{H_2S}}{p_H \cdot p_{S_2}^{1/2}}$
298,1	$4{,}79 \cdot 10^{12}$
400	$8{,}32 \cdot 10^{8}$
600	$1{,}55 \cdot 10^{5}$
800	$1{,}95 \cdot 10^{5}$
1000	$1{,}37 \cdot 10^{2}$
1200	$2{,}30 \cdot 10$
1400	6,38
1600	2,42
1800	1,14
2000	0,63

$NO \rightleftarrows {}^1/_2O_2 + {}^1/_2N_2$

$\Delta H_0 = 22{,}1$ kcal/mol

Temp. °K	$K_p = \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2}\, p_{O_2}^{1/2}}$	α
298,1	$2{,}08 \cdot 10^{-16}$	$1{,}04 \cdot 10^{-16}$
600	$3{,}44 \cdot 10^{-8}$	$1{,}72 \cdot 10^{-8}$
1000	$6{,}11 \cdot 10^{-5}$	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$
1600	$4{,}11 \cdot 10^{-3}$	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$
2000	$1{,}68 \cdot 10^{-2}$	$8{,}33 \cdot 10^{-3}$
2600	$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	$2{,}98 \cdot 10^{-2}$
3000	0,110	$5{,}22 \cdot 10^{-2}$
3500	0,188	$8{,}59 \cdot 10^{-2}$
4000	0,280	0,122
5000	0,488	0,196

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

$\Delta H_0 = 2 \times 11{,}05$ kcal/mol

Temp. °C	log K_p	α 1 atm	α 30 atm	α 100 atm	α 300 atm	α 600 atm
400	—3,74	0,0044	0,106	0,248	0,429	0,546
450	—4,33	0,0022	0,059	0,159	0,315	0,431
500	—4,83	0,0012	0,035	0,101	0,225	0,334
600	—5,67	0,0005	0,014	0,043	0,113	0,188

$K'_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$; $\log K'_p = \frac{2098{,}2}{T} - 2{,}509 \log T - 1{,}006 \cdot 10^{-4}\, T + 1{,}859 \cdot 10^{-7}\, T^2 + 2{,}10$

VI-11-h₁ (continuare)

$CO \rightleftarrows \frac{1}{2}CO_2 + \frac{1}{2}C$		$CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2}O_2$			$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$	
$\Delta H_0 = 19{,}7$ kcal/mol		$\Delta E_0 = 66{,}756$ kcal/mol ; $\Delta H_{300} = 67{,}628$ kcal/mol			$\Delta H_0 = 9{,}639$ kcal/mol	
Temp. °K	$K_p = \frac{p_{CO}}{\sqrt{p_{CO_2} \cdot p_C}}$	Temp. °K	$K_p = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}}$	α 1 atm	Temp. °K	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$
300	$4{,}0 \cdot 10^{-11}$	300	$1{,}83 \cdot 10^{-45}$	$1{,}89 \cdot 10^{-30}$	300	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$
400	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	400	$3{,}91 \cdot 10^{-33}$	$3{,}13 \cdot 10^{-22}$	400	$6{,}90 \cdot 10^{-4}$
600	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	600	$8{,}60 \cdot 10^{-21}$	$5{,}29 \cdot 10^{-14}$	600	$3{,}72 \cdot 10^{-2}$
800	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	800	$1{,}28 \cdot 10^{-14}$	$6{,}88 \cdot 10^{-10}$	800	$2{,}47 \cdot 10^{-1}$
1000	1,4	1000	$6{,}33 \cdot 10^{-11}$	$2{,}00 \cdot 10^{-7}$	1000	$7{,}19 \cdot 10^{-1}$
1200	7,5	1200	$1{,}81 \cdot 10^{-8}$	$8{,}67 \cdot 10^{-6}$	1200	1,41
1400	$2{,}5 \cdot 10$	1400	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	1400	2,21
1750	$1{,}0 \cdot 10^{2}$	1750	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$3{,}15 \cdot 10^{-3}$	1750	3,64
2000	$2{,}0 \cdot 10^{2}$	2000	$1{,}37 \cdot 10^{-3}$	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$	2000	4,59
2500	$5{,}2 \cdot 10^{2}$	2500	$3{,}77 \cdot 10^{-2}$	0,1311	2500	6,07
3000	$9{,}4 \cdot 10^{2}$	3000	0,355	0,441	3000	7,08
—	—	3500	1,56	0,749	—	—

VI-11-h₂. Calculul echilibrelor reacțiilor de cracare ale parafinelor la mijlocul moleculelor

1. $C_4H_{10} \rightleftarrows C_2H_6 + C_2H_4$
$\log K_p = -\frac{17\,700}{4{,}574\,T} + 6{,}32$

2. $C_6H_{14} \rightleftarrows C_3H_8 + C_3H_6$
$\log K_p = -\frac{17\,200}{4{,}574\,T} + 6{,}53$

3. $C_8H_{18} \rightleftarrows C_4H_{10} + C_4H_8$
$\log K_p = -\frac{16\,700}{4{,}574\,T} + 6{,}75$

4. $C_{10}H_{22} \rightleftarrows C_5H_{12} + C_5H_{10}$
$\log K_p = -\frac{16\,200}{4{,}574\,T} + 6{,}97$

5. $C_{12}H_{26} \rightleftarrows C_6H_{14} + C_6H_{12}$
$\log K_p = -\frac{15\,700}{4{,}574\,T} + 7{,}19$

6. $C_{18}H_{38} \rightleftarrows C_9H_{20} + C_9H_{18}$
$\log K_p = -\frac{14\,200}{4{,}574\,T} + 7{,}85$

	Reacția:					
Temp. °K	1 $\log K_p$	2 $\log K_p$	3 $\log K_p$	4 $\log K_p$	5 $\log K_p$	6 $\log K_p$
273	—7,85	—7,27	—6,61	—5,98	—5,38	—3,53
373	—4,04	—3,55	—3,02	—2,52	—2,00	—0,49
473	—1,86	—1,42	—0,97	—0,51	—0,07	1,30
573	—0,43	—0,04	0,38	0,79	1,20	2,43
673	0,58	0,94	1,33	1,71	2,09	3,24
773	1,32	1,66	2,02	2,39	2,75	3,83
873	1,89	2,22	2,57	2,92	3,25	4,28
973	2,35	2,66	3,00	3,33	3,65	4,66
1073	2,72	3,03	3,36	3,68	4,00	4,95
1173	3,03	3,33	3,64	3,96	4,26	5,20
1273	3,28	3,58	3,89	4,19	4,49	5,42
1373	3,51	3,80	4,10	4,40	4,69	5,58
1473	3,70	3,98	4,27	4,57	4,86	5,74
1573	3,87	4,15	4,43	4,73	5,02	5,87
1673	4,01	4,29	4,57	4,86	5,14	5,99
1773	4,14	4,41	4,70	4,98	5,26	6,10
1873	4,26	4,52	4,81	5,09	5,35	6,19
1973	4,37	4,63	4,90	5,18	5,45	6,28

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h_3. Echilibre chimice heterogene cu fază gazoasă

Formarea hidrocarburilor din elemente:

$$n\,C_{(grafit)} + \frac{m}{2}\,H_{2(gaz)} \rightleftarrows C_nH_{m(gaz)}$$

$$K_p = \frac{p_{C_nH_m}}{p_{H_2}^{m/2}}.$$

In fiecare coloană verticală, sub formula unei hidrocarburi, este indicată valoarea respectivă pentru $\frac{1}{n}\log K_p$.

Temp. °K	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	C_2H_4	C_2H_2	C_6H_6
273	10,53	5,10	3,2	1,27	—4,59	—20,49	—3,91
373	6,37	2,24	0,85	—0,55	—3,98	—14,60	—3,27
473	3,97	0,58	—0,50	—1,58	—3,63	—11,20	—2,90
573	2,39	—0,49	—1,38	—2,26	—3,40	—8,99	—2,66
673	1,29	—1,24	—2,00	—2,75	—3,23	—7,43	—2,49
773	0,48	—1,80	—2,45	—3,11	—3,11	—6,27	—2,36
873	—0,16	—2,24	—2,80	—3,38	—3,02	—5,39	—2,27
973	—0,66	—2,58	—3,09	—3,60	—2,95	—4,68	—2,19
1073	—1,07	—2,86	—3,32	—3,78	—2,89	—4,10	—2,13
1173	—1,41	—3,09	—3,51	—3,92	—2,84	—3,62	—2,08
1273	—1,69	—3,29	—3,67	—4,05	—2,80	—3,22	—2,03
1373	—1,93	—3,46	—3,80	—4,15	—2,76	—2,88	—1,99
1473	—2,15	—3,60	—3,92	—4,25	—2,73	—2,58	—1,96
1573	—2,33	—3,78	—4,02	—4,32	—2,70	—2,32	—1,93
1673	—2,49	—3,84	—4,11	—4,39	—2,68	—2 09	—1,91

Cifrele tabelei sunt calculate din date termochimice, pentru parafine C_nH_{2n+2} normale, cu ajutorul ecuaţiei:

$$\log K_p = \frac{14\,700 + 6000\,n}{4{,}573\,T} - \frac{25\,n + 1}{4{,}573}.$$

iar pentru olefine C_nH_{2n} după ecuaţia:

$$\log K_p = \frac{6500\,n - 18\,700}{4{,}573\,T} - \frac{24\,n - 26{,}9}{4{,}573}.$$

Intre K_p şi gradul de disociere α există relaţia:

$$K_p = \frac{2(1-\alpha)}{(m\alpha)^{m/2}}\left[\frac{P}{2-\alpha\,(2-m)}\right]^{\frac{2-m}{2}}$$

Conţinutul procentual în C_nH_m este redat de:

$$100\,\frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}\,(2-m)}.$$

VI-11-h$_4$. Echilibre heterogene. Presiuni de descompunere ale unor substanțe solide

In tabelă se indică, în mm Hg, pentru mai multe substanțe solide, presiunile gazelor sau vaporilor care se formează la starea de echilibru. După cum se știe, presiunea de descompunere depinde numai de temperatură și este independentă de volumul vasului atâta timp cât există încă în vas fază solidă nedescompusă în echilibru cu faza gazoasă. Se numește temperatură de descompunere acea temperatură la care presiunea devine egală cu 760 mm Hg.

Clasificarea folosită în tabelă ține seamă de natura fazei gazoase.

Echilibrul	Temp. °C	Pres. mm Hg	Echilibrul	Temp. °C	Pres. mm Hg
Echilibre cu H_2			$CaO_2 \rightleftarrows CaO + \frac{1}{2}O_2$	200	93,4
$CaH_2 \rightleftarrows Ca + H_2$	717,8	4,2		300	107,2
	857,8	80,1		400	151,9
	936,8	372,2	$SrO_2 \rightleftarrows SrO + \frac{1}{2}O_2$	33	8
$Pd_4H_2 \rightleftarrows 4Pd + H_2$	0	3,95		181	375
	80	152,6		209	648
	160	1326,0		215	750
	180	1961,0	$BaO_2 \rightleftarrows BaO + \frac{1}{2}O_2$	300	235
Echilibre cu O_2				441	616
				465	690
$2NaNO_3 \rightleftarrows 2NaNO_2 + O_2$	480	304		480	760
	511	604	$2MnO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$	382	23
	530	774		478	200
	536	829		536	>1040
$2KNO_3 \rightleftarrows 2KNO_2 + O_2$	489	368	$3Fe_2O_3 \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$	1150	0,5
	525	686		1200	1,0
	533	768		1260	2,0
	538	840		1300	10,0
$MgO_2 \rightleftarrows MgO + \frac{1}{2}O_2$	27,69	90	$2CuO \rightleftarrows Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$	900	12,6
	83,5	657		1050	239
	88	769		1100	557

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h, continuare)

Echilibrul	Temp. °C	Pres. mm Hg
$Ag_2O \rightleftarrows 2Ag + \frac{1}{2}O_2$	173	422
	183,1	605
	191,2	790
	200	1330
$HgO \rightleftarrows Hg + \frac{1}{2}O_2$	348	307
	368	500
	382	800
$3PbO_2 \rightleftarrows Pb_3O_4 + O_2$	308,5	90
	326	280
	344	754
	350	914
Echilibre cu H_2O		
$Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgO + H_2O$	35	9,2
	100	234
	147	526
$Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O$	400...404	54,5
	462,3	245,7
	501,4	598,6
$Sr(OH)_2 \rightleftarrows SrO + H_2O$	393,5	1,8
	470,3	14,1
	701	760
$Ba(OH)_2 \rightleftarrows BaO + H_2O$	630	9,2
	870	234
	898	760
$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnO + H_2O$	0	3,13
	20	14,6
	39	25,4

Echilibrul	Temp. °C	Pres. mm Hg
Echilibre cu apă de cristalizare		
$Na_2CO_3 \cdot H_2O \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O$	30	8,4
	70	119,9
	100	605
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	50	21
	79	161
	84	219
$MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows MgSO_4 \cdot 6H_2O +$	14,95	4,87
$+ H_2O$	25,75	12,17
	31,05	18,68
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	18,25	2,97
	31,65	8,94
	43,45	21,12
$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O +$	13,95	2,99
$+2H_2O$	30,20	10,90
	39,70	21,73
$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$	99,0	6,0
	130,9	38,2
	147,4	90,4
Echilibre cu halogen		
$2CuCl_2 \rightleftarrows 2CuCl + Cl_2$	372	1,2
	411	4,0
	421	7,2
$AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2$	100	5,8
	181	51,5
	229	405,6
	251	784,1

Scanned with OKEN Scanner

VI-11-h₄ (continuare)

Echilibrul	Temp. °C	Pres. mm Hg
$2AuCl \rightleftarrows 2Au + Cl_2$	155,7	9,5
	217,0	92
	282	760
Echilibre cu S_2		
$^2FeS_2 \rightleftarrows 2FeS + S_2$	575	0,75
	665	251
	680	518
$2CuS \rightleftarrows Cu_2S + \frac{1}{2}S_2$	460	1,5
	475	170
	490	510
Echilibre cu CO_2		
$Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2O + CO_2$	1000	1,5
	1300	29,0
	1405	77,0
$MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2$	400	<0,1
	450	6,8
	490	59,0
	540	747,0
$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$	20	$2{,}2 \cdot 10^{-20}$
	624	4,95
	800	201,3
	883	763,7
	900	992
$SrCO_3 \rightleftarrows SrO + CO_2$	650	0,016
	950	14,6
	1100	134
	1250	755

Echilibrul	Temp. °C	Pres. mm Hg
$BaCO_3 \rightleftarrows$ carbonat baz. $+ CO_2$	1000	2,7
	1200	92
	1350	735
$Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O + CO_2$	120	9,5
	170	121,0
	220	922,6
$ZnCO_3 \rightleftarrows ZnO + CO_2$	281	300
	291,5	500
	295,5	700
Echilibre cu $CO_2 + H_2O$		p_{CO_2}
$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$	30	6,2
	50	30,0
	70	120,4
	90	414,3
	100	731,1
$2KHCO_3 \rightleftarrows K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$	70	7,3
	100	46,0
	130	222
	150	358

Scanned with OKEN Scanner

VI-12. INDICAŢII PENTRU UTILIZAREA, IN CALCULE, A TABELELOR VI-8, VI-9, VI-10 ŞI VI-11

1. Simboluri (v. şi tabela X-1-a). Prin litera Δ aşezată înaintea simbolurilor unor mărimi cum sunt *entalpia* (H), *energia liberă* (G), *entropia* (S) etc., se notează variaţia mărimilor respective în timpul transformării considerate, de exemplu în timpul unei reacţii chimice.

Mărimile H, G şi S etc. sunt proprietăţi caracteristice (extensive) ale substanţelor, întocmai ca greutatea şi volumul (şi nu proprietăţi intensive, ca temperatura sau densitatea). Simbolurile G, S sau ΔH, ΔG etc. exprimă cantităţi raportate la un mol de substanţă (în cazul elementelor, la un atomgram). Aceste cantităţi depind numai de starea iniţială şi finală a substanţelor care sufer o transformare sau o reacţie (la presiune constantă), nu şi de felul transformării.

Literele (g), (l) şi (s), utilizate în ecuaţiile termodinamice, indică starea gazoasă, lichidă sau solidă [uneori (c) starea cristalizată] a substanţei considerate. Potrivit convenţiei universal admise, se notează în termodinamică energiile degajate de exemplu într'o reacţie exotermă (deci pierdute) cu semnul *minus*, iar cele absorbite, cu semnul *plus* (de exemplu într'o reacţie endotermă).

2. Capacitatea calorică şi entalpia. Pentru *definiţia caloriei* v. tabela X-4 şi notele respective.

Se numeşte *capacitate calorică*, c, cantitatea de căldură în calorii absorbită de 1 g dintr'o substanţă, când i se ridică temperatura cu 1 grad. Se numeşte *căldură specifică*, raportul dintre capacitatea calorică a unei substanţe şi capacitatea calorică a apei. Căldura specifică se exprimă deci printr'un număr pur, fără dimensiuni şi ea nu este dependentă de sistemul de unităţi de măsură folosit pentru căldură, ci numai de temperatura substanţei şi a apei utilizate ca referinţă. Deobicei se utilizează apă de 15 °C. In prezentele tabele au fost incluse numai capacităţi calorice.

Determinarea capacităţii calorice poate fi condusă în astfel de condiţii, încât volumul substanţei să nu varieze (ceeace nu este practic posibil decât în cazul gazelor); se obţine astfel *capacitatea calorică la volum constant*, c_v. Se poate deasemenea determina capacitatea calorică permiţând volumului să varieze, dar menţinând presiunea (de exemplu presiunea atmosferică) constantă; se obţine astfel *capacitatea calorică la presiune constantă*, c_p. Aceasta din urmă este foarte des utilizată în calcule şi, în consecinţă, apare mai des în tabele.

Se numeşte *capacitate calorică molară* sau *căldură molară* la presiune constantă, C_p, sau la volum constant, C_v, cantitatea de căldură, în calorii, absorbită de 1 mol dintr'o substanţă, când i se ridică temperatura cu 1 grad. Deci (M fiind greutatea moleculară):

$$C_p = c_p \cdot M \ \text{(cal/grad·mol)}, \qquad (1\ a)$$

$$C_v = c_v \cdot M \ \text{(cal/grad·mol)}. \qquad (1\ b)$$

Scanned with OKEN Scanner

In tabele sunt înregistrate, în majoritatea cazurilor, capacităţile calorice molare la presiune constantă, C_p. Pentru a afla c_p se foloseşte ecuaţia (1 a). Relaţiile dintre C_p şi C_v pentru gazele ideale sunt indicate în notele la tabelele VI-8.

Se numeşte *entalpie* (sau conţinut caloric), H, cantitatea de căldură, în calorii, absorbită de o cantitate (exprimată de exemplu în kilograme sau în moli) de substanţă, când temperatura sa variază la *presiune constantă*. Valori absolute ale entalpiei, H, nu se pot determina exact, pentrucă nu se pot măsura entalpiile substanţelor la zero grade absolute şi, în multe cazuri, nu se cunosc nici variaţiile capacităţilor calorice la temperaturi foarte joase. Deaceea se determină entalpiile substanţelor între o temperatură de referinţă, t_0 grade, şi o temperatură t_1 grade :

$$\Delta H = H_{t_1} - H_{t_0} = C_m \ (t_1 - t_0) \ \text{(cal)}. \qquad (2)$$

Această ecuaţie serveşte în practică, pentru determinarea capacităţii calorice cu ajutorul calorimetrului. Temperatura de referinţă poate fi orice temperatură, de exemplu 0 °C sau 18 °C. Cum capacitatea calorică, C_p (sau C_v), variază (şi anume creşte) cu temperatura, pe calea aceasta se determină, în realitate, *capacitatea calorică medie*, C_m, între temperaturile t_0 şi t_1.

Relaţiile dintre capacitatea calorică, C_p şi capacitatea calorică medie, C_m, rezultă din fig. 7 (stânga). Aria de sub curba capacităţilor calorice, C_p,

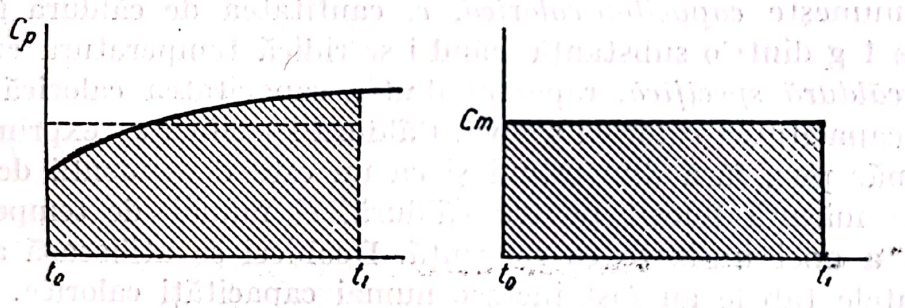


Fig. 7

între temperaturile t_0 şi t_1, reprezintă entalpia, ΔH. Divizând această arie prin abscisa $(t_1 - t_0)$ se obţine ordonata medie, egală cu capacitatea calorică medie, C_m. Cele două arii haşurate, din fig. 7 (dreapta şi stânga) sunt egale, dar este evident că C_m va avea valori mai mici decât C_p pentru orice temperatură mai mare decât temperatura de referinţă t_0. Se constată aceasta determinând C_p şi C_m pentru mai multe temperaturi situate între t_0 şi t_1 şi înscriind ambele curbe într'o diagramă (fig. 8).

Din cele de mai sus se vede că definiţia exactă a capacităţii calorice este valabilă numai pentru variaţii infinitesimale ale temperaturii, deci :

$$C_p = \frac{dH}{dT}. \qquad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe această bază sunt determinate capacitățile calorice „adevărate" din tabelele VI-8-b...d. Valorile C_p din tabelele VI-8-g_1 au fost calculate din date spectrale și pot fi folosite în calcule până la presiunea de 1 atm (pentru corecțiunile necesare la presiuni mai mari, v. tabelele VI-8-e și f, precum și punctul 10 al prezentelor note). Între diferitele temperaturi ale tabelelor VI-8-b...d se poate interpola liniar.

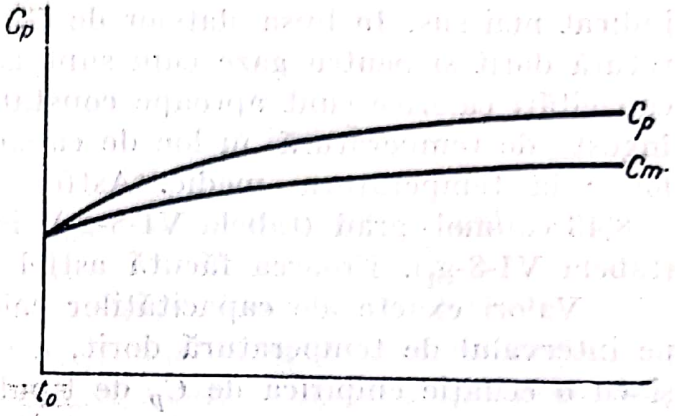


Fig. 8

Din cauza variației capacității calorice a substanțelor cu temperatura, ar fi util să se posede tabele de tipul VI-8-g_1, pentru toate substanțele. Cum acest lucru nu este posibil, se obișnuește să se redea variația capacității calorice a substanțelor pure, prin ecuații empirice, întocmite pe bază de măsurători de valori C_p la mai multe temperaturi. Se utilizează diferite ecuații, dintre care se redau aici câteva tipuri apărând mai des în literatură:

$$C_p = a + bT \tag{4}$$
$$C_p = a + bT + cT^2 \tag{5}$$
$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{6}$$
$$C_p = a + bT - cT^{-2} \tag{7}$$

In aceste ecuații, a, b, c, d... sunt constante caracteristice ale fiecărei substanțe. Temperaturile se redau, ca în exemplele de mai sus, în $T =$ = °K, uneori și în $t =$ °C. Nu este posibilă utilizarea unor asemenea ecuații empirice decât în limitele de temperatură pentru care au fost calculate (v. tabela VI-8-b, pentru substanțe anorganice). Stabilirea unor ecuații de tipul (4...7) nu este admisibilă decât pentru acele substanțe a căror capacitate calorică variază continuu și firește numai pentru o anumită stare solidă, lichidă sau mai ales gazoasă*).

Ecuațiile de tipul (4) sunt utilizabile numai pentru intervale restrânse de temperatură. Ecuațiile de tipul (5) și (7) sunt utilizabile pe intervale de temperatură mai largi și satisfac, în general, cerințele de exactitate ale calculelor inginerești obișnuite (erori de 1...2%). Ecuațiile de tipul (6) se stabilesc numai atunci când se dispune de valori C_p numeroase și exacte și ele sunt valabile pentru intervale de temperatură mai largi, dând date exacte cu erori ce nu întrec 1%.

*) La substanțele solide capacitatea calorică poate varia în mod foarte neregulat. Un exemplu este capacitatea calorică a ferului reprezentat în diagrama VI-8-i (v. și notele care însoțesc această diagramă); tot acolo modul cum se elimină, în practică, aceste discontinuități (tabela VI-8-j).

Cantitatea de căldură, H, necesară pentru a încălzi o substanță dela o anumită temperatură t_0 până la temperatura t_1 se află înmulțind numărul de moli de substanță cu capacitatea calorică molară medie a substanței și cu diferența de temperatură $t_1 - t_0$.

Capacitățile calorice medii C_m se pot determina experimental în modul indicat mai sus. In lipsa datelor de C_m din tabele, pe intervalul de temperatură dorit și pentru gaze cum sunt gazele din aer, ai căror coeficienți de capacități calorice sunt aproape constanți, se poate utiliza, pentru intervale înguste de temperatură, în loc de capacități calorice medii, capacitățile calorice la temperatura medie. Astfel pentru oxigen, la 2000 °C, $C_m = 8{,}43$ cal/mol·grad (tabela VI-8-g_2), iar la 1000 °C, $C_p = 8{,}60$ cal/mol·grad (tabela VI-8-g_1). Eroarea făcută astfel este de circa 2%.

Valori exacte ale capacităților calorice medii se obțin prin integrarea pe intervalul de temperatură dorit, a ecuației (3), combinată cu ecuația (2) și cu o ecuație empirică de C_p de tipul (4...7), de exemplu :

$$C_m = \frac{\int_{T_0}^{T_1} C_p \, dT}{T_1 - T_0} = \frac{\int_{T_0}^{T_1} (a + bT + cT^2)}{T_1 - T_0} \tag{8}$$

$$C_m = a + \frac{b}{2}(T_1 + T_0) + \frac{c}{3}(T_1^2 + T_1 T_0 + T_0^2), \tag{9}$$

în care T_0 este temperatura mai joasă și T_1 temperatura mai înaltă.

Capacități calorice medii, pentru o serie de substanțe, sunt cuprinse în tabelele VI-8-a...c și VI-8-g_2.

Dacă în cursul încălzirii ei, între temperaturile T_0 și T_1, substanța suferă o schimbare a stării de agregație (topire, vaporizare) sau, în cazul substanțelor solide, o transformare polimorfă între două forme cristaline, căldurile latente respective se însumează la capacitatea calorică a substanței.

Căldurile latente de topire și vaporizare au fost introduse în tabelele VI-10 și VI-9-a...c ; o serie de călduri de transformare polimorfă sunt date în tabela VI-9-d. Când nu se cunosc căldurile de topire sau de vaporizare ale unei substanțe, acestea pot fi apreciate prin metode indicate în notele la tabela VI-9.

Exemplu de calcul 1. Să se calculeze pentru vaporii de apă o ecuație empirică de capacitate calorică de tipul

$$C_p = a + bT + cT^2$$

valabilă între 0° și 2000 °C.

Se folosesc datele din tabela VI-8-g_1. Se aleg trei temperaturi oarecare încadrând domeniul de temperatură, de exemplu capacitățile calorice la 0°, 1000° și 2000 °C (= 273°, 1273° și 2273 °K). Se pot scrie ecuațiile :

Scanned with OKEN Scanner

$$7{,}98 = a + 273b + 273^2c$$
$$10{,}58 = a + 1273b + 1273^2c$$
$$12{,}45 = a + 2273b + 2273^2c$$

din a căror rezolvare rezultă:

$$a = 7{,}14 \qquad b = 0{,}003164 \qquad c = -3{,}65 \cdot 10^{-7}$$

Pentru verificare se calculează după noua ecuație, C_p pentru 1773 °K (= 1500 °C). Valoarea găsită $C_p = 11{,}60$, corespunde bine cu valoarea din tabele (11,71).

Exemplu de calcul 2. Să se calculeze entalpia, ΔH, a unui kilogram de nichel (vapori) la 3500 °C.

Bază: 1 atom-gram = 58,7 g Ni; temperatură inițială 0 °C; p=1 atm.

Surse: Capacitatea calorică a nichelului α și β: tabela VI-8-b.
Căldura latentă de transformare polimorfă a nichelului: tabela VI-9-d_1.
Căldurile latente de topire și de vaporizare: tabela VI-10-a.
Punctele de topire și de fierbere ale nichelului: tabela VI-10-a.
Capacitatea calorică a vaporilor de Ni: notele la tabelele VI-8.

Calcul:

ΔH, Ni-α, dela 0° la 353 °C (= 626 °K):	
[4,26 + (0,0064 × 626)] 353	2,919 kcal
L_{tr}, Ni-α→Ni-β	0,120 ,,
ΔH, Ni-β la 353°	3,039 ,,
ΔH, Ni-β, dela 353° la 1453 °C (= 1726 °K)	
[6,99 + (0,000905 × 1726)] 1100	9,407 ,,
ΔH, Ni-β, la p.t. (1453 °C)	12,446 ,,
L_t:	4,280 ,,
ΔH: Ni topit, la p.t. (1453 °C)	16,726 ,,
ΔH: Ni lichid, dela p.t. la p.f. (3177 °C) (C_p, consi-	
derat constant): 8,55 × (3177—1453) .	14,740 ,,
ΔH: Ni lichid la p.f. (3177 °C)	31,466 ,,
L_v:	82,200 ,,
ΔH: Ni vapori la p.f.	113,666 ,,
ΔH: Ni vapori, dela 3177° . . 3500 °C:	
5,0 (3500—3177)	1,615 ,,
ΔH: Ni vapori la 3500 °C.	115,281 kcal/mol

Entalpia totală a unui kg de Ni vapori, la 3500 °C, va fi de:

$$115{,}3 \frac{1000}{58{,}7} = 1964 \text{ kcal/kg.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Observaţie : Dacă în tabele nu ar exista o valoare pentru căldura latentă de vaporizare a nichelului, aceasta s'ar putea calcula după ecuaţia lui Kistiakowsky (v. notele, pag. 1494), găsindu-se 79,2 kcal/mol, cu o eroare de 3,6% faţă de valoarea experimentală.

3. Călduri de reacţie. Călduri de formare. Unele reacţii chimice pot avea loc într'un calorimetru, măsurându-se astfel direct căldura de reacţie (v. tabelele VI-11-b...f).

Când într'o asemenea reacţie se formează o combinaţie chimică direct din elemente, căldura reacţiei respective poartă numele de *căldură de formare.*

Rezultatele unor măsurători calorimetrice de acest fel sunt comparabile între ele numai în cazul când atât substanţele iniţiale (materiile prime), cât şi substanţele finale (produşii reacţiei) se află la aceeaşi temperatură şi la aceeaşi presiune. Dacă, de exemplu, la arderea carbonului, nu s'ar porni dela carbon de 18°, ci dela carbon incandescent, căldura măsurată în calorimetru ar fi prea mare, căci, în afară de cantitatea de căldură (latentă) degajată în reacţia chimică, s'ar măsura şi cantitatea de căldură (sensibilă) conţinută în carbon şi care ar trece în bioxidul de carbon, mărind entalpia acestuia. Cantitatea de căldură măsurată ar fi şi mai mare dacă şi oxigenul care a servit la arderea carbonului nu ar avea 18°, ci ar fi preîncălzit. Pe de altă parte, dacă produsul reacţiei, bioxidul de carbon, nu ar avea 18°, ci o temperatură mai ridicată, s'ar determina o căldură de reacţie prea mică ; o parte din căldura de reacţie ar mări entalpia bioxidului de carbon în loc de a fi absorbită de calorimetru. Deasemenea, dacă presiunea nu ar fi constantă, căldura de reacţie măsurată ar fi falsificată, căci orice variaţie de presiune este însoţită de un travaliu, deci de o variaţie a conţinutului caloric al substanţelor.

Drept condiţii de referinţă pentru determinarea căldurilor de reacţie se alege deobicei temperatura de 18 °C (uneori de 25 °C !) şi presiunea de 1 atm (sau mai exact fugacitatea sau presiunea termodinamică, egală cu unitatea), iar în cazul reacţiilor dintre ioni, activitatea ionică egală cu unitatea (v. mai departe). Aceste condiţii se numesc *condiţii standard*, spre a se evita o confuzie cu *„condiţiile normale"* (0 °C şi 1 atm).

Simbolul căldurii de reacţie este ΔH, referindu-se întotdeauna la 1 mol de substanţă ; pentru căldura de formare se utilizează uneori simbolul ΔH_f. Pentru o căldură de reacţie, în condiţii standard, se utilizează deobicei simbolul ΔH^0_{291}, indicele superscris (°) indicând presiunea, respectiv activitatea ionică unitară, iar indicele ($_{291}$) temperatura de 18 °C = 291 °K. După cum s'a mai spus, căldurile reacţiilor exoterme au semn negativ, ale celor endoterme, pozitiv.

In definirea condiţiilor standard mai intră şi o precizare cu privire la starea substanţelor. Substanţele se consideră în stare standard, în forma cea mai stabilă a lor la temperatura şi presiunea standard, de exemplu apa în stare

Scanned with OKEN Scanner

lichidă (și nu în stare de vapori, deși aceștia pot exista la 25 °C și 1 atm); carbonul în formă de grafit (mai stabil decât diamantul), sulful în stare de cristale rombice etc. Căldura de formare a elementelor în stare standard este prin definiție egală cu zero. Astfel, în tabela VI-10-a, căldura de formare, ΔH^0_{291}, a bromului lichid, Br (l), este înregistrată cu valoarea zero, în timp ce în dreptul bromului gazos, Br (g), apare o valoare finită, pozitivă, aceasta reprezentând căldura de vaporizare a bromului la 18 °C. Deasemenea la elementul carbon, numai grafitul este trecut cu căldura de formare egală cu zero, în timp ce diamantul este tabelat cu o valoare finită pozitivă, reprezentând căldura de transformare polimorfă a grafitului în diamant mai puțin stabil.

Multe reacții chimice, din diferite motive nu pot fi conduse într'un calorimetru. Căldurile lor de reacție se pot afla (potrivit legii lui Hess) prin însumarea algebrică a ecuațiilor altor reacții la care iau parte aceleași substanțe. Mai simplu: căldura de reacție este egală cu suma căldurilor de formare ale substanțelor finale (produșii reacției) minus suma căldurilor de formare ale substanțelor inițiale (materii prime consumate în reacție). Căldura de formare a unei combinații din elemente în stare standard este evident numeric egală cu căldura de descompunere a acelei combinații în elemente în stare standard.

Exemplu de calcul 3. Să se calculeze căldura de reacție standard a isomerizării *n*-butanului în *iso*-butan:

$$n\text{-}C_4H_{10}\ (g) = i\text{-}C_4H_{10}\ (g),$$

folosindu-se căldurile de formare standard ale acestor hidrocarburi, din tabela VI-10-b:

$n\text{-}C_4H_{10}$ (g) $\quad \Delta H_f = -29{,}81$ kcal/mol (a)

$i\text{-}C_4H_{10}$ (g) $\quad \Delta H_f = -31{,}45$ kcal/mol (b)

$\Delta H^0_{298} = (b) - (a)$

$\Delta H^0_{298} = (-31{,}45) - (-29{,}81) = -1{,}64$ kcal/mol.

Transformarea este exotermă.

Exemplu de calcul 4. Să se calculeze căldura de reacție standard a formării clorurii de amoniu solide, din amoniac și acid clorhidric în stare gazoasă:

$$HCl\ (g) + NH_3\ (g) = NH_4Cl\ (s).$$

Se cunosc (din tabela VI-10-a) căldurile de formare standard ale participanților la reacție:

HCl (g) $\quad \Delta H_f = -22{,}06$ kcal/mol (a)

NH_3 (g) $\quad \Delta H_f = -11{,}00$ kcal/mol (b)

NH_4Cl (s) $\quad \Delta H_f = -74{,}95$ kcal/mol (c)

$\Delta H^0_{291} = (c) - (a) - (b)$

$\Delta H^0_{291} = (-74{,}95) - (-22{,}06) - (-11{,}00) = -41{,}89$ kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

Călduri de combustie. Printre reacţiile compuşilor organici, principala dată termodinamică determinată experimental este căldura de ardere sau de combustie. Din căldura de combustie a unei combinaţii se poate calcula uşor căldura sa de formare, prin însumarea algebrică a ecuaţiilor chimice : căldura de formare este egală cu suma căldurilor de combustie ale elementelor, minus căldura de combustie a substanţei. (Se va observa că, împotriva procedeului obişnuit din calculele inginereşti, în termodinamică se notează căldurile de combustie cu semnul minus, deoarece sistemul pierde energie, entalpia sa se micşorează.)

Exemplu de calcul 5. Să se calculeze căldura de formare standard a benzenului, C_6H_6, cunoscându-se căldura de ardere a acestei hidrocarburi (tabela VI-10-b) :

$$C_6H_6\,(l) + 7\tfrac{1}{2}O_2\,(g) = 6CO_2\,(g) + 3H_2O\,(l)\,;$$
$$\Delta H^0_{298} = -780{,}98 \text{ kcal/mol}, \qquad (a)$$

precum şi căldurile de ardere ale carbonului şi hidrogenului :

$$C\,(\text{grafit}) + O_2\,(g) = CO_2\,(g) \qquad \Delta H^0_{298} = -94{,}05 \text{ kcal/mol}, \qquad (b)$$
$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H^0_{298} = -68{,}32 \text{ kcal/mol}. \qquad (c)$$

Insumând algebric ecuaţiile chimice în modul următor :

$$6\,(b) + 3\,(c) - (a)$$

se află ecuaţia chimică a reacţiei de formare a benzenului din elemente :

$$6C\,(\text{grafit}) + 3H_2\,(g) = C_6H_6\,(l)\,;$$

prin urmare :

$$\Delta H^0_{298} = 6\,(-94{,}05) + 3\,(-68{,}32) - (-780{,}98) = +11{,}72 \text{ kcal/mol}.$$

La folosirea căldurilor de combustie, ΔH_c, este necesar ca în afară de condiţiile standard (de exemplu 18 °C şi 1 atm) să se mai precizeze şi natura produşilor de reacţie. Astfel, carbonul trece întotdeauna în CO_2 gazos, hidrogenul în H_2O lichidă, iar azotul în N_2 gazos. Când în moleculă mai sunt conţinute şi alte elemente, acestea pot da, după condiţii, produşi de reacţie diferiţi. Aşa de exemplu sulful poate trece în SO_2, în SO_3 sau în acizii corespunzători. Elementele Cl, Br şi J pot să apară printre produşii reacţiei, sau ca elemente libere $Cl_2\,(g)$, $Br\,(l)$ şi $J\,(s)$, sau ca hidracizi disolvaţi în multă apă, de exemplu HCl aq., HBr aq. sau HJ aq. Deaceea, este necesar să se indice formula chimică şi starea produşilor finali de combustie, aşa cum s'a procedat în tabelele VI-10-b şi VI-11-b.

In tabela VI-10-b s'a indicat pentru cloroform căldura de combustie $\Delta H_c = -96{,}25$ kcal/mol, specificându-se totodată că HCl apare în soluţie apoasă diluată. In consecinţă, căldura de combustie a cloroformului corespunde următoarei ecuaţii :

$$CHCl_3\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + H_2O\,(aq) = CO_2\,(g) + 3HCl\,(aq)$$
$$\Delta H_c = -96{,}25 \text{ kcal/mol}. \qquad (a)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula căldura de formare a cloroformului este necesar să se mai cunoască căldurile de formare ale CO_2 (g), H_2O (l) și HCl (aq), valori ce pot fi obținute din tabele :

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) = H_2O\,(l)\,; \qquad \Delta H = -68{,}32 \text{ kcal/mol} \qquad (b)$$

$$C\,(graf.) + O_2\,(g) = CO_2\,(g)\,; \qquad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \qquad (c)$$

$$\frac{1}{2}\,H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,Cl_2\,(g) = HCl\,(aq)\,; \qquad \Delta H = -39{,}69 \text{ kcal/mol} \qquad (d)$$

Căldura de formare a cloroformului, din elemente în stare standard va fi :

$$\Delta H_f = (c) + 3\,(d) - (a) - (b)$$
$$\Delta H_f = (-94{,}05) + 3\,(-39{,}69) - (-96{,}25) - (-68{,}32)$$
$$\Delta H_f = -48{,}55.$$

Căldurile de combustie din tabele nu sunt întotdeauna determinate experimental, ci sunt uneori calculate din alte călduri de reacție. Așa se explică apariția în tabele a căldurilor de combustie ale unor substanțe necombustibile, cum este de exemplu CCl_4.

Formule (generale) pentru calculul căldurilor de formare din călduri de combustie. Dacă ΔH_c este căldura de combustie a unei combinații cu formula $C_nH_mBr_oCl_pF_qJ_rN_sO_tS_u$, și produșii de combustie sunt : CO_2 (g), H_2O (l), Br (l), Cl_2 (g), HF (aq), J (s), N_2 (g), SO_2 (g), căldura ei de formare va fi :

$$\Delta H_f = -\Delta H_c - 94{,}05\,n - 34{,}16\,m - 41{,}54\,q - 70{,}96\,u \text{ kcal/mol.} \qquad (10)$$

Dacă $\Delta H'_c$ este căldura de combustie a aceleiași combinații, pentru cazul în care se formează produșii de combustie :

CO_2 (g), H_2O (l), Br_2 (g), HCl (aq), HF (aq), J (s), HNO_3 (aq) și H_2SO_4 (aq), atunci :

$$\Delta H_f = -\Delta H'_c - 94{,}05\,n - 34{,}16\,m + 7{,}42\,o - 5{,}53\,p - 41{,}54\,q - 15{,}03\,s - 147{,}48\,u \text{ kcal/mol.} \qquad (11)$$

Exemplu de calcul 6. Să se calculeze căldura de formare a cloroformului, cunoscând căldura de combustie (v. mai sus). Conform ecuației (11) se poate scrie :

$$\Delta H_f = -(-96{,}25) - 94{,}05 - 34{,}16 - (3 \times 5{,}53)$$
$$\Delta H_f = -48{,}53 \text{ kcal/mol.}$$

Folosirea directă a căldurii de combustie în calculul căldurii de reacție. Deoarece pentru substanțe organice căldurile de combustie sunt mai ușor accesibile și mai des reprezentate în tabele decât căldurile de formare (v. și tabela VI-11-b, în afară de tabela VI-10-b), este practic să se utilizeze cele dintâi direct în calculele căldurilor de reacție. In cazul acesta, starea de referință standard nu mai este aceea a elementelor, ci aceea a produșilor de combustie, la 18 °C și 1 atm, în starea de agregație în care ei apar în aceste condiții. Entalpia unei substanțe în raport cu produșii ei de com-

Scanned with OKEN Scanner

bustie (de exemplu CO_2 gazos şi H_2O lichidă) este egală cu căldura ei de combustie cu semn schimbat (+). Deci în orice ecuaţie chimică cuprinzând substanţe combustibile, formulele acestora pot fi înlocuite prin entalpiile lor în raport cu produşii de combustie. Căldura de reacţie standard va fi egală cu suma căldurilor de combustie standard ale substanţelor finale, minus suma căldurilor de combustie standard ale substanţelor iniţiale.

Exemplu de calcul 7. Să se calculeze căldura de reacţie la 18 °C a reacţiei de esterificare a acidului acetic cu alcoolul etilic, în fază lichidă, folosind căldurile de combustie din tabela VI-10-b :

$$CH_3COOH\ (l) + C_2H_5OH\ (l) = CH_3COOC_2H_5\ (l) + H_2O\ (l)$$

CH_3COOH (l)	$\Delta H_c = -208{,}60$ kcal/mol	(a)
C_2H_5OH (l)	$\Delta H_c = -327{,}22$ kcal/mol	(b)
$CH_3COOC_2H_5$ (l)	$\Delta H_c = -538{,}50$ kcal/mol	(c)
H_2O (l)	$\Delta H_c = 0$	

$$\Delta H_{18} = (c) - (a) - (b) = -538{,}50 + 327{,}22 + 208{,}60 = -2{,}68 \text{ kcal/mol.}$$

Călduri de formare în soluţie apoasă la diluţie infinită. Călduri de formare ale ionilor, în soluţie apoasă. In tabela VI-10-a sunt redate pentru multe substanţe, alături de căldurile de formare standard din elemente, şi căldurile de formare la 18° sau la 25 °C, *în soluţie apoasă diluată*, valorile fiind extrapolate până la diluţie infinită. Starea aceasta de diluţie infinită se reprezintă prin simbolul (aq) însoţind formula substanţei, de exemplu NaOH (aq) sau simbolul căldurii de formare ΔH (aq).

Asemenea valori ΔH (aq) pot servi pentru calculul căldurilor de reacţie ale substanţelor solubile, în stare de soluţie la diluţie infinită. Exemple de asemenea calcule au fost date în notele la tabelele VI-11-c şi VI-11-d, unde se arată şi procedeul prin care se determină *căldurile de formare ale ionilor în soluţie apoasă diluată.*

In tabela VI-10-a sunt redate căldurile de disolvare, ΔH_s, pentru multe substanţe. Definiţia acestei mărimi poate fi găsită în notele la tabela VI-11-f (pag. 1608).

La examinarea datelor tabelei VI-10-a, se va observa că între căldura de formare din elemente în stare standard, ΔH, căldura de formare în soluţie apoasă, ΔH (aq), şi căldura de disolvare ΔH_s, toate trei la aceeaşi temperatură (de exemplu la 18° sau la 25 °C) şi ultimele două la aceeaşi diluţie, există următoarea relaţie :

$$\Delta H\,(\text{aq}) = \Delta H + \Delta H_s. \qquad (12)$$

Astfel, pentru NaOH, se găsesc în tabelă datele :

$$\Delta H\,(\text{aq}) = -112{,}14 \text{ kcal/mol},$$
$$\Delta H = -101{,}96 \text{ kcal/mol},$$
$$\Delta H_s = -10{,}18 \text{ kcal/mol}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru orice compus solubil, complet ionizat în soluție apoasă diluată infinit, ΔH (aq) poate fi calculat prin simplă însumare a căldurilor de formare în soluție apoasă diluată (din tabela VI-11-d) a ionilor respectivi. In consecință, folosind această tabelă și ecuația (12) și cunoscând căldura de disolvare, ΔH_s, se dispune de o metodă comodă pentru a calcula căldura de formare din elemente în stare standard, pentru orice substanță îndeplinind condițiile de mai sus.

Exemplu de calcul 8. Să se calculeze căldura de formare standard din elemente la 18°, ΔH^0_{291}, a clorurii de bariu, conform ecuației chimice:

$$Ba\ (s) + Cl_2\ (g) = BaCl_2\ (s).$$

Se cunoaște: $\Delta H_s = +2{,}45$ kcal/mol (18°).

Din tabela VI-11-d, se extrag:

Ba^{2+} (aq): $\Delta H = -128{,}36$ kcal/mol.

Cl^- (aq); $\Delta H = -39{,}687$ kcal/mol.

De unde rezultă:

$$Ba^{2+}\ (aq) + 2Cl^-\ (aq) = BaCl_2\ (aq)$$

$$\Delta H\ (aq) = -128{,}36 + 2\ (-39{,}687);\ \Delta H\ (aq) = -207{,}734 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^0_{291} = -207{,}734 + 2{,}450 = -205{,}284 \text{ kcal/mol.}$$

4. Efectul presiunii asupra căldurii de reacție. Energia internă, E, și entalpia, H, a gazelor ideale depinde numai de temperatură și este independentă de presiune. Pe de altă parte presiunea are numai o influență mică asupra energiei interne a lichidelor și solidelor.

In consecință, *căldura de reacție la presiune constantă este independentă de presiune,* cu condiția ca gazele luând parte la reacție să se comporte ideal, iar solidele și lichidele să nu sufere decât variații de volum neglijabile.

Intr'o reacție la volum constant, de exemplu o reacție având loc într'un calorimetru*), la 18 °C, căldura degajată, $-q_v$, este egală cu pierderea de energie internă:

$$-q_v = -\Delta E. \tag{13}$$

Cum:

$$\Delta H = \Delta E + v\Delta p \tag{14}$$

dacă într'o reacție la volum constant nu se produce nicio variație de presiune ($\Delta p = 0$), este evident că $\Delta H = \Delta E = q_v$. In cazul unei variații de volum, și dacă gazele luând parte la reacție urmează legea gazelor ideale, atunci:

$$v\Delta p = \Delta nRT, \tag{15}$$

în care Δn este creșterea numărului de moli de gaz al substanțelor finale, față de substanțele inițiale. In consecință:

$$\Delta H = q_v + \Delta nRT. \tag{16}$$

*) In cazul când reacția are loc la o temperatură și presiune diferind de condițiile standard, de exemplu o reacție în bomba calorimetrică, este necesar să se facă corecții pentru aceste abateri (așa numite corecții Washburn).

Scanned with OKEN Scanner

Deci căldura degajată într'o reacţie între gaze la volum constant este mai mică decât descreşterea entalpiei sistemului cu echivalentul în căldură al creşterii pv, iar în cazul gazelor ideale, cu echivalentul în căldură al produsului ΔnRT.

Exemplu de calcul 9. In arderea completă a unui mol de acid benzoic solid, la volum constant şi la 18 °C, se degajă 771,55 kcal. Să se calculeze căldura de combustie standard a acidului benzoic.

$$C_6H_5COOH\,(s) + 7\tfrac{1}{2}O_2\,(g) = 7CO_2\,(g) + 3H_2O\,(l)$$
$$\Delta n = 7 - 7\tfrac{1}{2} = -\tfrac{1}{2}.$$

Aplicând ecuaţia (16):
$\Delta H_{291} = -771\,550 - (\tfrac{1}{2} \times 1{,}986 \times 291)$; $\Delta H_{291} = -771\,840$ cal/mol.

5. Variaţia căldurii de reacţie cu temperatura. Potrivit definiţiei, căldura de reacţie este egală cu suma entalpiilor substanţelor finale minus suma entalpiilor substanţelor iniţiale, luând parte la reacţie:

$$\Delta H = H_{\text{fin.}} - H_{\text{init}}, \tag{17}$$

în care ΔH este variaţia entalpiei în reacţie sau *entalpia de reacţie*, numită şi căldură de reacţie.

Entalpia unei substanţe la temperatura absolută T, fiind definită prin ecuaţia diferenţială (3), entalpia totală, H_T, a unui mol de substanţă la temperatura T, rezultă din integrarea ecuaţiei (3), între 0 °K şi T:

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p \mathrm{d}T, \tag{18}$$

în care constanta de integrare, H_0, reprezintă entalpia necunoscută a substanţei la 0 °K.

Dacă se scriu ecuaţii de tipul (18) pentru toate substanţele luând parte la o reacţie, fiecare cu numărul de moli, n', n'' ..., respectiv, şi se însumează pe de o parte entalpiile substanţelor finale, pe de alta entalpiile substanţelor iniţiale, se obţine, pentru variaţia entalpiei în reacţie:

$$\Delta H_T = \Sigma H_{T\,\text{fin.}} - \Sigma H_{T\,\text{init.}} = \int_0^T (\Sigma n C_{p\,\text{fin.}} - \Sigma n C_{p\,\text{init.}})\mathrm{d}T. \tag{19}$$

In această expresie (ecuaţia lui Kirchhoff) termenii din paranteză reprezintă sumele capacităţilor calorice ale substanţelor finale şi ale substanţelor iniţiale, înmulţite cu numărul de moli din fiecare substanţă.

Pentru integrare se utilizează ecuaţii de capacităţi calorice de tipul celor reprezentate în ecuaţiile (4)...(7). Folosind de exemplu ecuaţia (5), se obţine:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3. \tag{20}$$

Coeficienții Δa, Δb și Δc se află scăzând sumele termenilor a, b și c, ale ecuațiilor substanțelor inițiale, din sumele corespunzătoare ale ecuațiilor substanțelor finale (v. exemplul de calcul 10).

Constanta de integrare ΔH_0*) se poate ușor calcula dacă se cunoaște o căldură de reacție, ΔH^0_T, la o temperatură oarecare, T, de exemplu la temperatura standard. Valoarea ΔH^0_T cât și valorile C_p trebue să fie determinate la aceeași presiune, fugacitate sau activitate (simbol ^{0}).

In cazul când unele dintre substanțele luând parte la reacție suferă treceri dintr'o fază în alta, suma căldurilor latente de topire, vaporizare sau transformare polimorfă respective, ΣL, se adună algebric la ceilalți termeni ai ecuației (20).

Exemplu de calcul 10. Să se calculeze căldura de reacție la 1000 °K, pentru reacția de isomerizare a *n*-butanului, în *iso*-butan.

Din tabela VI-8-c se extrag ecuațiile capacității calorice (tipul 6) pentru *n*-butan :

$$C^0_p = 0{,}945 + 8{,}873 \cdot 10^{-2} T - 4{,}380\ 10^{-5} T^2 + 8{,}360 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ cal/grad·mol}$$

și pentru *iso*-butan :

$$C^0_p = -1{,}890 + 9{,}936 \cdot 10^{-2} T - 5{,}495 \cdot 10^{-5} T^2 + 11{,}92 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ cal/grad·mol}$$

Căldura de reacție în condiții standard (v. exemplul de calcul 3) este :

$$\Delta H^0_{298} = -1{,}64 \text{ kcal/mol.}$$

Coeficienții ecuației căldurii de reacție (20) vor fi :

$$\Delta a = -1{,}890 - 0{,}945 = -2{,}835$$

$$\Delta b = (9{,}936 - 8{,}873)10^{-2} = +1{,}063 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta c = [-5{,}495 - (-4{,}380)]10^{-5} = -1{,}115 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta d = (11{,}92 - 8{,}36) \cdot 10^{-9} = +3{,}56 \cdot 10^{-9}$$

Inlocuind în ecuația (20), pentru $T = 298°$ (= 25 °C) :

$$-1640 = \Delta H_0 - (2{,}835 \cdot 298) + \left(\frac{1}{2} \cdot 1{,}063 \cdot 10^{-2} \cdot 298^2\right) -$$

$$-\left(\frac{1}{3} \cdot 1{,}115 \cdot 10^{-5} \cdot 298^3\right) + \left(\frac{1}{4} \cdot 3{,}56 \cdot 10^{-9} \cdot 298^4\right)$$

$$-1640 = \Delta H_0 - 845 + 472 - 98 + 7$$

de unde

$$\Delta H_0 = -1176 \text{ cal/mol.}$$

Ecuația (20) devine astfel :

$$\Delta H_T = -1176 - 2{,}835 T + \tfrac{1}{2} \cdot 1{,}063 \cdot 10^{-2} T^2 - \tfrac{1}{3} \cdot 1{,}115 \cdot 10^{-5} T^3 + \tfrac{1}{4}\, 3{,}56 \cdot 10^{-9} T^4,$$

de unde, pentru $T = 1000°$:

$$\Delta H^0_{1000} = -1523 \text{ cal/mol.}$$

*) Constanta ΔH_0 reprezintă căldura de reacție la 0 °K. numai în cazul că determinările de C_p pe care se bazează, au ca punct de plecare această temperatură.

Entalpia totală, într'o reacție având loc la temperatură variabilă (și la presiune constantă), adică variația totală a cantității de căldură absorbită sau degajată într'o asemenea reacție, este redată de ecuația :

$$\Delta H = \Sigma H_{fin.} + \Delta H_{18} - \Sigma H_{init.} \qquad (21)$$

în care :

ΔH = entalpia totală a procesului,

$\Sigma H_{init.}$ = suma entalpiilor tuturor substanțelor intrând în reacție, relativ la starea de referință a căldurii de reacție standard, de exemplu 18 °C și 1 atm,

$\Sigma H_{fin.}$ = entalpia tuturor substanțelor părăsind reacția, relativ la starea lor standard, de 18 °C și 1 atm,

ΔH_{18} = căldura de reacție standard.

Paralel cu calculul unor asemenea entalpii totale de reacție este util, mai ales în calcule inginerești, să se facă un *bilanț, al energiei*, acesta servind și ca o verificare a calculului entalpiei. Intr'un asemenea bilanț se tabulează într'o coloană toate energiile intrate în sistem cu semn pozitiv, și în altă coloană toate energiile ieșite din sistem, cu semn negativ. Prin urmare travaliul și căldura absorbite de sistem sunt intrări de energie, iar travaliul și căldura produse de sistem sunt ieșiri de energie. In cazul când alte forme de energie, cum ar fi energia cinetică, energia potențială, energia superficială (de absorpție sau de udare) nu sunt neglijabile, se includ și acestea în bilanțul de energie.

Exemplu de calcul II. Se arde oxid de carbon de 200 °C, la presiunea atmosferică, cu aer uscat de 500 °C, într'un exces de 90% peste cantitatea necesară teoretic. Produșii de ardere părăsesc camera de reacție la 1000 °C. Să se calculeze căldura degajată în camera de reacție, în kcal pe kmol de CO ars, admițând ardere completă. Să se facă bilanțul de energie.

Bază : 1,0 kmol de CO.

Reacție : $CO\,(g) + \frac{1}{2}O_2\,(g) = CO_2\,(g)$.

Din tabela VI-10-a se află căldura de ardere a oxidului de carbon, scăzând căldura de formare a oxidului de carbon din căldura de formare a bioxidului de carbon :

$$\Delta H_{18} = -94{,}05 - (-26{,}41) = -67{,}64 \text{ kcal/kmol.}$$

Materii prime :

O_2 necesar	= 0,5 kmol
O_2 introdus = 0,5 × 1,90	= 0,95 kmol
Aer introdus = 0,95/0,21	= 4,52 kmol
N_2 prezent = 4,52 — 0,95	= 3,57 kmol
O_2 neutilizat = 0,95 — 0,50	= 0,45 kmol

Scanned with OKEN Scanner

Entalpia materiilor prime, relativ la starea standard (18 °C) (din tabela VI-8-g_2) :

CO :

C_m (18...200 °C) = 7,00 kcal/kmol
H = (7,00)(1,00)(200 — 18) = 1274 kcal.

Aer :

C_m (18...500 °C) = 7,21 kcal/kmol
H = (7,21)(4,52)(500 — 18) = 15 708 kcal
$\Sigma H_{init.}$ = 15 708 + 1274 = 16 982 kcal.

Entalpia produșilor reacției, relativ la starea standard (18 °C) :

CO_2 :

C_m (18...1000 °C) = 11,94 kcal/kmol
H = (11,94)(1,0)(1000 — 18) = 11 725 kcal.

O_2 :

C_m (18...1000 °C) = 7,94 kcal/kmol
H = (7,94)(0,45)(1000 — 18) = 3509 kcal.

N_2 :

C_m (18...1000 °C) = 7,50 kcal/kmol
H = (7,50)(3,57)(1000 — 18) = 26 293 kcal
$\Sigma H_{fin.}$ = 11 725 + 3509 + 26 293 = 41 527 kcal.

Aplicând ecuația (21) :

ΔH = 41 527 — 67 640 — 16 982 = —43 095 kcal.

Cum procesul decurge la presiune constantă, se degajă o cantitate de căldură de 43 095 kcal.

Bilanț de energie :

Energie intrată (kcal/kmol)		*Energie ieșită* (kcal/kmol)	
Entalpia CO	1 274	Entalpia CO_2	11 725
Entalpia aerului	15 708	Entalpia O_2	3 509
Căldura de reacție standard	67 640	Entalpia N_2	26 293
		Căldura degajată	43 095
	84 622		84 622

Exemplu de calcul 12. Pentru obținerea acidului sulfuric prin procedeul de contact, se ard pirite, FeS_2, cu aer în exces de 100% peste cel necesar pentru a arde tot ferul până la Fe_2O_3 și tot sulful până la SO_2. Gazele purificate intră în reactorul de cataliză cu o temperatură de 400 °C; aici 80% din SO_2 se combină cu oxigenul prezent în gaze dând SO_3. Admițând că reactorul este astfel izolat încât pierderea de căldură este neglijabilă, să se calculeze temperatura gazelor care părăsesc reactorul.

Reacții : $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$,

$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$.

Bază de calcul: 4,0 moli FeS_2.

Gazele din cuptorul de ars pirită: O_2 introdus inclusiv 100% exces = 11,0 × 2 = 22 moli
Aer introdus = 22/0,21 = 104,8 moli
N_2 introdus = 104,8 — 22 = 82,8 moli
O_2 în gazele de ardere = 22 — 11 = 11,0 moli
SO_2 în gazele de ardere = 8,0 moli

Gazele care intră în reactor: SO_2 = 8,0 moli
O_2 = 11,0 moli
N_2 = 82,8 moli
Total 101,8 moli

SO_3 format în reactor = 8,0 × 0,8 = 6,4 moli
O_2 consumat în reactor = 6,4/2 = 3,2 moli

Gazele care părăsesc reactorul: SO_3 = 6,4 moli
SO_2 = 8,0 — 6,4 = 1,6 moli
O_2 = 11,0 — 3,2 = 7,8 moli
N_2 = 82,8 moli
Total 98,6 moli

Capacitatea calorică a gazelor intrând în reactor (C_m, între 18° și 400 °C, după tabela VI-8-g_2):

C_m SO_2 = (8,0) (10,91) = 87 cal
C_m O_2 = (11,0) (7,40) = 81 cal
C_m N_2 = (82,8) (7,09) = 587 cal
Total 755 cal

Entalpia, $\Sigma H_{init.}$ a gazelor intrând în reactor:

$$755 \times (400 - 18) = 288\,000 \text{ cal.}$$

Călduri de formare standard (tabela VI-10-a):

SO_2; $\Delta H_{291} = -70\,920$ cal
SO_3; $\Delta H_{291} = -93\,900$ cal

$$\Delta H_{291} = (6,4) \times (-93\,900) - (6,4) \times (70\,920) = -147\,000 \text{ cal.}$$

Se aplică ecuația (21), considerând că $\Delta H = 0$ (temperatura reactorului fiind constantă). Entalpia gazelor care părăsesc reactorul va fi deci:

$$\Sigma H_{fin.} = \Sigma H_{init.} - \Delta H_{291} = 288\,000 - (-147\,000) = 435\,000 \text{ cal.}$$

Pentru a afla temperatura gazelor care părăsesc reactorul, se exprimă entalpia acestor gaze, pentru fiecare gaz component, în funcție de temperatură, cu ajutorul ecuațiilor de capacități calorice din tabela VI-8-b. Prin integrarea acestor ecuații între 291 și T °K, se obțin următoarele ecuații ale entalpiilor gazelor componente din gazul final.

Scanned with OKEN Scanner

O_2 :

$$H = 7{,}8\left[6{,}13\,(T-291) + \frac{0{,}00299}{2}\,(T^2-291^2) - \frac{8{,}06}{3}\,(10^{-7})\,(T^3-291^3)\right];$$

$$H = 47{,}8\,(T-291) + 0{,}0117\,(T^2-291^2) - 2{,}095\,(10^{-6})\,(T^3-291^3).$$

N_2 :

$$H = 82{,}8\left[6{,}30\,(T-291) + \frac{0{,}001819}{2}\,(T^2-291^2) - \frac{3{,}45}{3}\,(10^{-7})\,(T^3-291^3)\right];$$

$$H = 522\,(T-291) + 0{,}0753\,(T^2-291^2) - 9{,}53\,(10^{-6})\,(T^3-291^3)$$

SO_2 :

$$H = 1{,}6\left[8{,}12\,(T-291) + \frac{0{,}00683}{2}\,(T^2-291^2) - \frac{2{,}103}{3}\,(10^{-6})\,(T^3-291^3)\right];$$

$$H = 13\,(T-291) + 0{,}00546\,(T^2-291^2) - 1{,}122\,(10^{-6})\,(T^3-291^3).$$

SO_3 :

$$H = 6{,}4\left[8{,}2\,(T-291) + \frac{0{,}01024}{2}\,(T^2-291^2) - \frac{3{,}156}{3}\,(10^{-6})\,(T^3-291^3)\right];$$

$$H = 52{,}5\,(T-291) + 0{,}0328\,(T^2-291^2) - 6{,}73\,(10^{-6})\,(T^3-291^3).$$

Adunând aceste ecuații se obține :

$$\Sigma H_{fin.} = 635{,}3(T-291) + 0{,}1253(T^2-291^2) - 19{,}48(10^{-6})(T^3-291^3);$$

$$\Sigma H_{fin.} = 635{,}3\,T + 0{,}1253\,T^2 - 19{,}48(10^{-6})\,T^3 - 195\,030.$$

Egalizând cu entalpia gazelor care părăsesc sistemul, aflată pe calea arătată mai sus, se obține :

$$635{,}3\,T + 0{,}1253\,T^2 - 19{,}48\,(10^{-6})\,T^3 - 195\,030 = 435\,000.$$

Această ecuație se poate rezolva grafic, sau substituind diferite valori pentru T până ce ecuația este satisfăcută.

Se obține astfel temperatura gazelor care părăsesc reactorul :

$$T = 865\ ^\circ\text{K} \quad \text{sau} \quad 592\ ^\circ\text{C}.$$

Se poate verifica acest calcul cu ajutorul capacităților calorice medii, C_m, ale gazelor respective, când acestea sunt accesibile cum este cazul aici (tabela VI-8-g_2). O mică eroare în aprecierea temperaturii finale nu influențează sensibil valorile capacităților calorice, C_m. Se va calcula pentru temperatura 590 °C (interpolând liniar între valorile C_m pentru 500° și 600 °C din tabela VI-8-g_2) :

O_2, $C_m = 7{,}60$
N_2, $C_m = 7{,}20$
SO_2, $C_m = 11{,}40$
SO_3, $C_m = 12{,}46$ (tabela VI-8-b)

$$\Sigma H_{fin.} = [(7{,}8)\,(7{,}6) + (82{,}8)\,(7{,}2) + (1{,}6)\,(11{,}40) + (6{,}4)\,(12{,}46)]\,(T - 291)$$
$$\Sigma H_{fin.} = (753{,}3)\,(T - 291) = 435\,000$$
$$T = 869\ ^\circ\text{K} \quad \text{sau} \quad 596\ ^\circ\text{C}.$$

Această valoare poate fi chiar mai exactă decât 592 °C, fiindcă aici s'au utilizat valori experimentale C_m, în locul ecuaţiilor empirice de C_p din primul calcul. Metoda aceasta poate fi utilizată şi direct, admiţând în primă aproximaţie o valoare oarecare pentru T şi repetând calculul din aproape în aproape, de atâtea ori până ce eroarea lui T găsit faţă de T admis în primă aproximaţie, devine neînsemnată. Cum capacităţile calorice medii, C_m, nu variază mult cu temperatura, se ajunge repede prin asemenea aproximaţii succesive, la soluţia exactă.

6. Energie liberă sau potenţial termodinamic. Funcţia termodinamică numită *energie liberă la presiune constantă* sau *potenţial termodinamic* se defineşte prin următoarea ecuaţie fundamentală :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{22}$$

în care ΔG este variaţia energiei libere, ΔH variaţia entalpiei, iar ΔS variaţia entropiei sistemului. Această mărime din urmă se defineşte, în termeni de capacităţi calorice, prin ecuaţia :

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{23}$$

Variaţia energiei libere, a unei reacţii chimice, poate fi reprezentată, în termeni de capacităţi calorice în modul următor : dacă reacţia se petrece într'un calorimetru, la temperatură (şi presiune) constantă, atunci căldura de reacţie, ΔH, măsurată, este — după definiţia admisă mai sus — egală cu suma entalpiilor substanţelor finale minus suma entalpiilor substanţelor iniţiale. In general substanţele finale nu vor avea capacităţi calorice egale cu ale substanţelor iniţiale ; cu alte cuvinte, cantitatea de căldură care ar fi necesară pentru a încălzi substanţele finale, dela zero absolut până la temperatura calorimetrului, va fi diferită de cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi substanţele iniţiale pe acelaşi interval de temperatură. Dacă substanţele finale au în total o capacitate calorică mai mică decât substanţele iniţiale, atunci, la dispariţia substanţelor iniţiale se pune în libertate mai multă căldură decât poate fi absorbită în substanţele finale şi deci o parte din căldura măsurată în calorimetru va proveni din această sursă şi nu din căldura reacţiei (ce poate fi imaginată ca o căldură latentă). Dimpotrivă, dacă substanţele finale au o capacitate calorică mai mare decât substanţele iniţiale, atunci o parte din căldura de reacţie nu va fi cedată calorimetrului şi nu va putea fi măsurată, ci se va consuma pentru încălzirea substanţelor finale până la temperatura calorimetrului. Este evident

Scanned with OKEN Scanner

că, ΔH, cantitatea de căldură măsurată în calorimetru, nu este căldura (latentă) ce efectiv provine din reacţie, ci ΔH reprezintă variaţia căldurii (entalpiei) totale a sistemului. Variaţia căldurii efective (sau mai exact a energiei) de reacţie interesează în mod deosebit din cauza concluziilor ce se pot trage din ea cu privire la echilibrele chimice. Această mărime a fost numită energie liberă, ΔG. Relaţia dintre ΔH şi ΔG nu este o simplă diferenţă algebrică, ci ea este o funcţie mai complicată a diferenţei capacităţilor calorice, ΔC_p, ale substanţelor iniţiale şi finale, fiind redată exact de ecuaţiile (22) şi (23). Energia liberă este acea parte din variaţia totală a energiei sistemului care poate fi transformată într'un travaliu mecanic (de exemplu un travaliu de volum) sau un travaliu electric (de exemplu într'o pilă); ea este egală cu travaliul maxim util pe care îl produce reacţia atunci când ea este condusă în condiţii isoterme şi reversibile (la presiune constantă).

Energia liberă şi entropia sunt, întocmai ca şi entalpia, proprietăţi extensive ale substanţelor, depinzând numai de starea iniţială şi finală a sistemului şi nu de drumul parcurs. In consecinţă, într'o reacţie chimică, întocmai ca şi în cazul variaţiei entalpiei, variaţia energiei libere molare, ΔG, este egală cu suma energiilor libere molare ale substanţelor finale, minus suma energiilor libere molare ale substanţelor iniţiale. Variaţia energiei libere molare, ΔG, are o valoare negativă atunci când se degajă energie liberă în reacţie, deci când energia liberă a sistemului descreşte. Intocmai ca în cazul entalpiei, nu se cunosc valori absolute ale energiei libere, ci acestea se raportează la condiţii standard, deobicei la 25 °C şi presiunea de 1 atm sau fugacitatea unitară (ΔG^0_{298}).

Valori experimentale ale energiei libere standard. Se pot folosi patru metode pentru determinarea energiei libere standard de formare sau de reacţie.

a. *Determinarea energiei libere din entropii şi călduri de reacţie, cu ajutorul ecuaţiei* (22). Despre determinarea experimentală, determinarea indirectă şi tabelarea entalpiilor, ΔH, s'a vorbit în capitolele precedente. Potrivit principiului III al termodinamicei, entropia tuturor substanţelor solide cristalizate, la 0 °K, este egală cu zero. Pe baza acestei statuări devine posibilă determinarea unei valori absolute, S, a entropiei unei substanţe, singura măsurătoare experimentală necesară pentru aceasta fiind capacitatea calorică, C_p a substanţei la diverse temperaturi, începând cu 0 °K sau cu o temperatură cât mai apropiată de 0 °K. Aceste valori C_p se introduc în ecuaţia (23) considerând constanta de integrare egală cu zero.

Dimensia entropiei este: cal/grad absolut mol.

In tabelele VI-10-a, VI-10-b şi VI-11-d sunt tabelate entropii pentru numeroase substanţe anorganice şi organice. Entropia de reacţie standard, ΔS^0_{298}, se află scăzând suma entropiilor produşilor iniţiali, din suma entropiilor produşilor finali ai reacţiei (v. mai jos, exemple de calcul).

Scanned with OKEN Scanner

b. *Determinarea energiei libere din date spectroscopice.* Valorile absolute ale entropiilor pot fi calculate cu mare exactitate, din date spectroscopice, şi anume din frecvenţe vibratorii şi momente de inerţie ale atomilor în molecule, precum şi din termeni electronici, folosindu-se o metodă de calcul statistic (termodinamică statistică). In afară de un control important al valorilor capacităţilor calorice aflate experimental, această metodă oferă şi un mijloc de a recunoaşte tipurile de molecule cu multiplicitate la zero absolut (şi deci cu entropie finită la această temperatură), cum şi tipurile de molecule în care trecerea în nivelul de energie cel mai scăzut are loc la o temperatură mai joasă decât punctul de plecare în determinările calorice de C_p. Numeroase valori de entropii din tabelele acestui manual sunt determinate pe această cale.

c. *Determinarea energiei libere din potenţiale singulare.* Metoda aceasta foarte exactă, dar limitată la unele reacţii între ioni, se bazează pe faptul că energia liberă a acestor reacţii se poate degaja în întregime sub formă de curent electric, când reacţiile sunt conduse reversibil şi isoterm. Potenţialele singulare, E^0, la electrozi, determinate în aceste condiţii, constitue deci o măsură a energiei libere a reacţiei (v. şi secţiunea VII). Relaţia dintre potenţialele singulare şi energia liberă este :

$$\Delta G^0 \text{ (în cal/mol)} = -23\,060\, nE^0 \qquad (24\text{ a})$$

$$\Delta G^0 \text{ (în joul/mol)} = -94\,485\, nE^0 \qquad (24\text{ b})$$

în care n este valenţa ionului respectiv.

d. *Determinarea energiei libere din constanta de echilibru.* Intre energia liberă la presiune constantă şi constanta de echilibru există cunoscuta relaţie (v. şi mai departe, echilibre chimice) :

$$\Delta G = -RT \ln K, \qquad (25\text{ a})$$

în care : R = constanta universală a gazelor = 1,986 cal/grad·mol
= 8,314 joul/grad·mol.

ΔG este valabilă pentru aceeaşi temperatură, T, la care a fost determinată constanta de echilibru K. La presiuni joase constanta K se poate exprima în termeni de presiune, la presiuni mai mari, în termeni de fugacităţi, iar pentru soluţii, în termeni de activităţi, într'un mod care va fi expus mai departe. Pentru presiunea, respectiv fugacitatea, standard (1 atm), $\Delta G = \Delta G^0$. Transformând în logaritmi zecimali :

$$\Delta G^0_T = -2{,}303\, RT \log K = -4{,}576\, T \log K, \qquad (25\text{ b})$$

iar pentru temperatura de 25 °C = 298 °K :

$$\Delta G^0_{298} = -1{,}364 \log K \text{ (kcal/mol)}. \qquad (25\text{ c})$$

In sfârşit mai trebue menţionat că se pot obţine valori de energii libere de formare şi de reacţie, prin calcul, din valorile energiilor libere ale altor

Scanned with OKEN Scanner

reacții, într'un mod analog cu cel folosit mai sus pentru determinarea indirectă a căldurilor de reacție. Intocmai ca și în cazul căldurii de reacție, energia liberă a unei reacții este egală cu suma energiilor libere de formare ale substanțelor finale, minus suma energiilor libere ale substanțelor inițiale ale reacției.

Pentru aceasta este necesar ca energiile libere să fie raportate la o anumită stare standard a substanțelor. Drept presiune standard se utilizează presiunea, respectiv fugacitatea, de 1 atm sau în cazul soluțiilor, activitatea unitară. Temperatura standard acceptată universal este 25 °C (298,1 °K) și nu 18 °C (291 °K) ca în cazul căldurilor de reacție*). Valori numerice ale energiilor libere standard, pentru numeroase substanțe anorganice și organice, cum și pentru substanțe disolvate în diluție infinită și pentru ioni, se găsesc în tabelele VI-10-a, VI-10-b și VI-11-d. Valori de potențiale singulare normale, din care se pot calcula energii libere standard cu ajutorul ecuației (24) se găsesc în secțiunea VII. Energiile libere de formație ale elementelor, în stare standard, întocmai ca și căldurile lor de formare, sunt egale cu zero.

Exemplu de calcul 13. Să se calculeze energia liberă standard a reacției de isomerizare a *n*-butanului, în isobutan, folosind valori de energii libere de formare din tabela VI-10-b.

n-C_4H_{10} (g) ; $\Delta G^0_{298f} = -3{,}75$ kcal/mol

i-C_4H_{10} (g) ; $\Delta G^0_{298f} = -4{,}30$ kcal/mol

pentru reacția : n-C_4H_{10} (g) = i-C_4H_{10} (g)

$$\Delta G^0_{298} = -4{,}30 - (-3{,}75) = -0{,}55 \text{ kcal/mol.}$$

Exemplu de calcul 14. Să se calculeze energia liberă standard a reacției de alchilare în fază gazoasă, a isobutanului cu etilenă, spre a forma 2,2-dimetil-butan (neohexan), folosindu-se valori de energii libere din tabela VI-10-b.

i-C_4H_{10} (g) ; $\Delta G^0_{298f} = -4{,}30$ kcal/mol

C_2H_4 (g) ; $\Delta G^0_{298f} = +16{,}28$ kcal/mol

C_6H_{14} (g) ; $\Delta G^0_{298f} = -2{,}33$ kcal/mol

pentru reacția : i-C_4H_{10} (g) + C_2H_4 (g) = C_6H_{14} (g)

$$\Delta G^0_{298} = -2{,}33 - (-4{,}30) - 16{,}28 = -14{,}31 \text{ kcal/mol.}$$

*) Pentru aplicarea ecuației (22) este necesar ca valoarea ΔH să fie determinată pentru aceiași temperatură (25 °C) ca și pentru S. In foarte multe cazuri, corecția care se aplica valorii ΔH_{15}, pentru a fi utilizată la 25 °C, este mai mică decât eroarea experimentală făcută la determinarea acestei valori. Când există date exacte de C_p, diferența dintre ΔH_{15} și ΔH_{25} se poate calcula cu ajutorul ecuației (20).

Exemplu de calcul 15. a. Să se calculeze energia liberă de formare standard a apei lichide din elemente, în condiții standard (25 °C și $p = 1$ atm).

Reacția :

$$H_2\,(g) + {}^1/_2\,O_2\,(g) = H_2O\,(l).$$

Din tabela VI-10-a se extrag următoarele date :

$H_2O\,(l)$: $\Delta H^0_{298} = -68{,}317$ kcal/mol,
$H_2\,(g)$: $S^0_{298} = 31{,}211$ cal/grad·mol,
$O_2\,(g)$: $S^0_{298} = 49{,}003$ cal/grad·mol,
$H_2O\,(l)$: $S^0_{298} = 16{,}716$ cal/grad·mol.

Se calculează întâi entropia de reacție :

$$\Delta S^0_{298} = 16{,}716 - 31{,}211 - (49{,}003/2) = -39{,}0 \text{ cal/grad·mol.}$$

Introducând în ecuația (22) se obține :

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$$

$$\Delta G^0_{298} = -68{,}317 - (-0{,}039 \times 298)$$
$$\Delta G^0_{298} = -56{,}690 \text{ kcal/mol.}$$

b. Pentru a afla energia liberă de formare a apei în fază gazoasă se poate repeta calculul de mai sus cu valorile standard pentru ΔH și S ale $H_2O\,(g)$ (tabela VI-10-a).

O altă cale exactă constă în calcularea *energiei libere de vaporizare*, ΔG_v, din presiunea de vapori, p (în atmosfere), cu ajutorul ecuației (25), aplicată echilibrului de vaporizare :

$$\Delta G^0_v = -RT \ln p. \qquad (25\text{ d})$$

Din tabela VI-5-e_2, se extrage presiunea de vapori a apei, la 25 °C :

$$p = 23{,}756 \text{ mm.}$$

Introducând în ecuație :

$$\Delta G^0_v = -(1{,}987)\,(298)\,\ln \frac{23{,}756}{760}$$
$$\Delta G^0_v = -(1{,}987)(298)\,(2{,}303)\,(-1{,}505)$$
$$\Delta G^0_v = 2054 \text{ cal/mol,}$$

de unde, pentru $H_2O\,(g)$:

$$\Delta G^0_{298} = -56{,}690 + 2{,}054 = -54{,}636 \text{ kcal/mol.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul 16. Să se calculeze energia liberă standard a reacției

$$^1/_2H_2(g) + AgCl(s) = H^+(aq) + Cl^-(aq) + Ag(s),$$

folosind datele tabelelor VI-10-b și VI-11-d.

Procedeul I :

H_2 (g) : $\Delta H^0_{298f} = 0$ kcal/mol ; $S^0_{298} = 31{,}21$ cal/grad·mol
AgCl (s) : $\Delta H^0_{298f} = -30{,}25$ kcal/mol ; $S^0_{298} = 22{,}97$ cal/grad·mol
H^+ (aq) : $\Delta H^0_{298f} = 0$ kcal/mol ; $S^0_{298} = 0$ cal/grad·mol
Cl^- (aq) : $\Delta H^0_{298f} = -39{,}69$ kcal/mol ; $S^0_{298} = 13{,}5$ cal/grad·mol
Ag (s) : $\Delta H^0_{298f} = 0$ kcal/mol ; $S^0_{298} = 10{,}2$ cal/grad·mol

$$\Delta H^0_{298} = 0 + (-39{,}69) + 0 - 0 - (-30{,}25) = -9{,}44 \text{ kcal/mol}$$
$$\Delta S^0_{298} = 0 + 13{,}5 + 10{,}2 - (^1/_2 \cdot 31{,}21) - 22{,}97 = -14{,}9 \text{ cal/grad·mol}$$
$$\Delta G^0_{298} = -9{,}44 \ (-298 \cdot 0{,}0149) = -5{,}00 \text{ kcal/mol.}$$

Procedeul II :

H_2 (g) : $\Delta G^0_{298} = 0$
AgCl (s) : $\Delta G^0_{298} = -26{,}33$
H^+ (aq) : $\Delta G^0_{298} = 0$
Cl^- (aq) : $\Delta G^0_{298} = -31{,}33$
Ag (s) : $\Delta G^0_{298} = 0$

$$\Delta G^0_{298} = -31{,}33 - (-26{,}33) = -5{,}00 \text{ kcal/mol.}$$

Din această valoare de energie liberă se poate calcula potențialul de oxido-reducție, cu ajutorul ecuației (24)

$$E^0 = \frac{-5000}{-23\,060} = 0{,}216 \text{ volți.}$$

Potrivit convenției, semnul acestei mărimi se determină scriind ecuația chimică sub formă de ecuație de semicelulă, cu electronii liberi apărând în membrul ei drept, deci :

$$Ag(s) + Cl^-(aq) = AgCl(s) + e^- \qquad E^0 = -0{,}216 \text{ volți.}$$

Exemplu de calcul 17. Să se calculeze energia liberă standard a reacției de disolvare a zincului (1 mol) într'un acid tare, în soluție foarte diluată :

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2.$$

știind că potențialul singular normal al electrodului de zinc, $E^0 = 0{,}762$ volți, iar potențialul electrodului de hidrogen este, prin convenție, $E^0 = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

Aplicând ecuația (24):

$$\Delta G^{\circ}_{298} = (E^{0} \cdot n \cdot 23{,}066)$$
$$\Delta G^{\circ}_{298} = (-0{,}762)\ (2)\ (23{,}066) = -35{,}152 \text{ kcal/mol.}$$

Exemplu de calcul 18. Să se calculeze energia liberă a reacției:

$$2Cl_2\,(g) + 2H_2O\,(l) = O_2\,(g) + 4Cl^-\,(aq) + 4H^+\,(aq),$$

cunoscându-se constanta de echilibru, determinată experimental, la 25 °C:

$$K = 1{,}122 \cdot 10^{9}.$$

Aplicând ecuația (25 c):

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -1{,}364 \log K$$
$$\Delta G^{\circ}_{298} = -12{,}344 \text{ kcal/mol.}$$

Din această valoare se poate calcula și potențialul reacției de semicelulă:

$$Cl^-\,(aq) = \tfrac{1}{2}Cl_2\,(g) + e^-$$
$$E^{0} = \frac{12\,344}{4 \times 23\,066} = -0{,}134 \text{ volți}$$

(valoarea exactă —1,3583 volți).

7. Variația energiei libere cu temperatura. Cunoașterea energiei libere (la presiune constantă) la temperatura de 25° este de mică importanță în studiul echilibrelor chimice, fiindcă numai puține reacții chimice pot fi conduse la această temperatură. Este necesar dimpotrivă să se dispună de o metodă pentru a calcula energia liberă la orice temperatură.

Ecuația fundamentală a energiei libere (22) poate fi scrisă și în forma:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S. \qquad (22\ a)$$

Prin diferențiere se obține următoarea expresie*) (ecuația Gibbs-Helmholtz):

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}. \qquad (26)$$

*) Diferențiind ecuația (22 a) față de T se obține:

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = \frac{T(\partial \Delta H/\partial T) - \Delta H}{T^2} - \frac{d\Delta S}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} + \left(\frac{d\Delta H/dT}{T} - \frac{d\Delta S}{dT}\right).$$

Termenul în paranteză se anulează deoarece, după cum se deduce ușor din ecuația (23): $\frac{d\Delta S}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T}$, iar din ecuația (3) rezultă că: $\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$.

Prin introducerea ecuației (20) în (26) și integrare se obține:

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3 - \ldots + I T. \qquad (27)$$

în care I este constanta de integrare.

Pentru a folosi în calcule această *ecuație generală a energiei libere*, trebue să fie cunoscute constantele ΔH_0 și I. Aflarea acestora este posibilă dacă sunt cunoscute următoarele trei grupe de date:

I. Capacitățile calorice ale tuturor substanțelor luând parte la reacție, sub forma de ecuații de capacități calorice de tipul (4)...(7) (tabelele VI-8). Prin însumarea acestor ecuații se calculează variația capacităților calorice, ΔC_p, în reacția respectivă, adică suma capacităților calorice ale substanțelor finale minus suma capacităților calorice ale substanțelor inițiale (v. exemplul de calcul 19).

II. Căldura de reacție, ΔH, la o temperatură aleasă arbitrar, care poate fi și temperatura standard. Introducând această valoare, ΔH, și ecuația de capacități calorice, ΔC_p, în ecuația (20), se află constanta ΔH_0.

III. O pereche de valori: energia liberă de reacție, ΔG, și temperatura corespunzătoare, T. Aceste valori introduse în ecuația (27) fac posibilă determinarea constantei de integrare I.

Perechi de valori $\Delta G^0 \ldots T$ se găsesc în tabelele VI-10 și VI-11-d.

Când lipsesc date, aceste valori se pot calcula pe una din următoarele trei căi:

a. Din entropiile standard ale tuturor substanțelor luând parte la reacție și din căldura de reacție la aceeași temperatură (aplicând ecuația 22); se află energia liberă de reacție standard. Entropii și călduri de reacție standard se găsesc în tabelele VI-10 și VI-11-d.

b. Din forța electromotoare a unei celule voltaice, în care poate avea loc reacția (aplicând ecuația 24).

c. Din constanta de echilibru, K (aplicând ecuația 25).

Ecuații generale de energii libere pentru hidrocarburi, redactate pe bază de ecuații empirice de C_p de tipul (4) se găsesc și în tabelele VI-11-g.

Din cele expuse mai sus este evident că ecuația (27) este aplicabilă numai atunci când capacitățile calorice ale substanțelor luând parte la reacție se pot exprima prin ecuații empirice de tipul discutat. Când aceasta nu este posibil, energia liberă de reacție la o temperatură oarecare se poate calcula, corectând separat entalpia și variația entropiei, prin integrări grafice. Astfel, dacă ΔC_p este diferența dintre capacitățile calorice ale substanțelor finale și inițiale, și urmează să se determine energia liberă de

Scanned with OKEN Scanner

reacție standard la o temperatură T_3, din valori de entalpie standard, ΔH^0_1, și de entropie ΔS^0_1, la temperaturile respective T_1 și T_2, atunci :

$$\Delta G^0_3 = \Delta H^0_1 + \int_{T_1}^{T_3} \Delta C^0_p \, dT - T_3 \Delta S^0_3 - T_3 \int_{T_1}^{T_3} \frac{\Delta C^0_p}{T} \, dT. \qquad (28\ a)$$

Ecuația aceasta poate fi integrată grafic, înscriind ΔC^0_p și $\Delta C^0_p/T$, față de T.

Pentru reacțiile în care $\Delta C_p = 0$, atât ΔH^0 cât și ΔS^0 sunt independente de temperatură. In acest caz, ecuațiile (28) și (27) se reduc la ecuația :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_1 - T\Delta S^0_1. \qquad (22\ b)$$

Din această ecuație se vede că energia liberă de reacție standard poate varia în limite largi, chiar atunci când căldura de reacție standard și entropia de reacție sunt constante.

Trebue să se facă distincție între energia liberă de reacție totală, ΔG, și energia liberă de reacție standard ΔG^0. Cunoașterea energiei libere totale interesează mai ales în reacțiile electrochimice, în care descreșterea acestei energii libere reprezintă energia electrică produsă (în condiții reversibile, la presiune constantă). După cum s'a mai spus, descreșterea energiei libere în procese decurgând reversibil la temperatură constantă, fără producere de energie electrică, este egală cu travaliul mecanic produs. Deobicei reacțiile chimice decurg ireversibil, fără producere de travaliu mecanic sau electric, iar descreșterea energiei libere se manifestă numai sub formă de căldură. Marea valoare a conceptului de energie liberă constă în posibilitatea pe care o oferă de a calcula compoziția unui sistem de reacție, la echilibru, adică atunci când energia liberă totală $\Delta G = 0$. La echilibru, energia liberă standard ΔG^0, este diferită de zero, față de componentele sistemului în stare standard. Relația dintre energia liberă standard, ΔG^0, și compoziția sistemului de reacție va fi discutată mai târziu (pag. 1658). Aici urmează câteva exemple de calcul pentru determinarea energiei libere de reacție standard.

Exemplu de calcul 19. Să se deriveze o ecuație pentru energia liberă de formare standard a amoniacului gazos, toate substanțele fiind în stare de gaz ideal, la presiunea de 1 atm.

Reacția chimică :

$$^1/_2N_2\ (g) + {}^3/_2H_2\ (g) = NH_3\ (g).$$

I. Din tabela VI-8-b :

$$N_2\,(g): \quad C_p = 6{,}30 + 0{,}001819\ T - 3{,}45\cdot 10^{-7} T^2, \tag{a}$$

$$H_2\,(g): \quad C_p = 6{,}88 + 0{,}000066\ T + 2{,}79\cdot 10^{-7} T^2, \tag{b}$$

$$NH_3\,(g): \quad C_p = 5{,}92 + 0{,}008963\ T - 17{,}64\cdot 10^{-7} T^2. \tag{c}$$

Luând : (c) $-\,{}^1/_2$ (a) $-\,{}^3/_2$ (b), se obține :

$$\Delta a = 5{,}92 - {}^1/_2\,(6{,}30) - {}^3/_2\,(6{,}88) = -7{,}55$$

$$\Delta b = 0{,}008963 - {}^1/_2\,(0{,}001819) - {}^3/_2\,(0{,}000066) = 0{,}007955$$

$$\Delta c = [-17{,}64 + {}^1/_2\,(3{,}45) - {}^3/_2\,(2{,}79)]\,10^{-7} = -2{,}01\cdot 10^{-6}$$

$$\Delta C_p = -7{,}55 + 0{,}007955\ T - 2{,}01\cdot 10^{-6}\ T^2. \tag{d}$$

II. Din tabela VI-10-a, se extrage pentru reacția chimică formulată mai sus :

$$\Delta H^0_{291} = -11\,000 \text{ cal/mol.}$$

Introducând în ecuația (20) se obține :

$$\Delta H_0 = -11\,000 + (7{,}55)\,(291) - {}^1/_2\,(0{,}007955)\,(291)^2 + {}^1/_3\,(2{,}01)\,(10^{-6})\,(291^3) \tag{e}$$

$$\Delta H_0 = -9130 \text{ cal/mol.}$$

III. Introducând această valoare în ecuația (27), se obține :

$$\Delta G^0 = -9130 + 7{,}55\ T \ln T - {}^1/_2\,(0{,}007955)\ T^2 + {}^1/_6\,(2{,}01)\,(10^{-6})\ T^3 + I T \text{ cal/mol.} \tag{f}$$

a. Cel mai simplu mijloc pentru calcularea constantei I este cunoașterea unei perechi de valori $\Delta G^0 \ldots T$ (procedeul III *a*, pag. 1645). In tabela VI-10-a se găsește o valoare pentru energia liberă de formare standard a amoniacului la 25 °C :

$$NH_3\,(g) : \Delta G^0_{298} = -3{,}94 \text{ kcal/mol.}$$

Rezolvând ecuația (f) pentru această valoare și $T = 298$ se obține*) :

$$I = -24{,}55.$$

b. Dacă nu este cunoscută o valoare ΔG^0 (și temperatura corespunzătoare) dar sunt cunoscute valori absolute ale entropiilor, S, ale substanțelor

*) Pentru a verifica exactitatea valorii I, se recomandă să se rezolve ecuația pentru mai multe temperaturi. Dacă I arată o creștere sau o scădere continuă, aceasta este o dovadă că valorile ΔH și C_p cu care s'a calculat sunt inexacte.

Scanned with OKEN Scanner

la presiunea standard şi la o temperatură oarecare, de exemplu la 25 °C, se poate calcula energia liberă standard la 25 °C (procedeul III, d):

$$N_2\,(g): \quad S^0_{298} = 45{,}77 \qquad (a)$$
$$H_2\,(g): \quad S^0_{298} = 31{,}21 \qquad (b)$$
$$NH_3(g): \quad S^0_{298} = 45{,}91 \qquad (c)$$

$$\Delta S^0_{298} = (c) - \frac{1}{2}\,(a) - \frac{3}{2}\,(b)$$
$$\Delta S^0_{298} = 45{,}91 - 22{,}88 - 46{,}81 = -23{,}78 \text{ cal/grad mol}$$
$$\Delta G^0_{298} = -11\,000 + (298)\ (23{,}78) = -3914 \text{ cal/mol.}$$

Se utilizează această valoare în calculul de mai sus pentru aflarea constantei *I*.

c. Dacă lipsesc şi valori ale entropiilor, dar se cunoaşte o constantă de echilibru, *K*, la o temperatură oarecare şi la presiune de 1 atm, se poate calcula energia liberă standard pentru acea temperatură, cu ajutorul ecuaţiei (25) procedeul III *d*.

In tabela VI-11-h_1 se găsesc câteva constante de echilibru pentru ecuaţia chimică:

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g).$$

Dacă se notează cu K' constanta de echilibru a acestei reacţii şi cu *K*, constanta de echilibru a ecuaţiei chimice care stă la baza prezentului calcul, atunci este evident că:

$$K' = K^2.$$

(La folosirea datelor din această tabelă trebue deci să se ţină seama de numărul de moli care intervin în ecuaţia chimică !)

Se alege, din tabela VI-11-h_1 valoarea pentru 400 °C (= 673 °K):

$$\log K' = -3{,}74, \text{ deci } \log K = -\frac{3{,}74}{2} = -1{,}87.$$

Introducând în ecuaţia (25 b):

$$\Delta G'^0_{673} = -RT2{,}303(-1{,}87)$$

sau

$$\Delta G^0_{673} = 5760 \text{ cal/mol.}$$

Introducând această valoare în ecuaţia (f) se ajunge la aceeaşi valoare pentru *I*, ca mai sus.

Ecuaţia generală a energiei libere de formare standard a amoniacului, va fi deci:

Scanned with OKEN Scanner

$$\Delta G^0 = -9130 + 7{,}55T \ln T - 0{,}003977T^2 + 3{,}35 \cdot 10^{-7}T^3 - 24{,}55T.$$

Această ecuație este valabilă în aceleași limite de temperatură între care sunt valabile ecuațiile de C_p din care ea derivă, adică (după tabela VI-8-b) între 0 și 1800 °C.

8. Fugacitate și activitate. La temperatură constantă este valabilă ecuația generală :

$$dG = V\,dp. \tag{28}$$

In cazul special în care substanța este un gaz ideal, $V = RT/p$, deci :

$$dG = RT\,d\ln p. \tag{29}$$

Pentru a conserva forma acestei ecuații și pentru cazul în care *sistemul nu este un gaz ideal*, se definește o funcție nouă prin ecuația :

$$dG = RT\,d\ln f = V\,dp, \tag{30}$$

în care f este *fugacitatea* sistemului.

Integrând ecuația (30) între două stări la presiuni diferite, dar la aceeași temperatură, se obține :

$$G - G^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} = \int_{p^0}^{p} V\,dp, \tag{31}$$

în care p^0 este presiunea la o anumită stare standard, aleasă arbitrar.

Ecuația (31) definește numai un raport între două fugacități în două stări isoterme și nu este suficientă pentru a se atribui o valoare numerică fugacității. Comparând ecuațiile (30) și (29) se vede că pentru un gaz ideal fugacitatea este proporțională cu presiunea. Teoretic, orice substanță poate fi adusă în stare de gaz ideal dacă se micșorează suficient presiunea. Este practic să se completeze definiția fugacității considerând-o egală numeric cu presiunea, când substanța este în stare de gaz ideal. Deci, în cazul când starea reprezentată prin f^0 și p^0 este o stare de gaz ideal :

$$f^0 = p^0. \tag{32}$$

Pentru scopuri practice, se admite că $p^0 = 1$ atm (sau mai bine 0,1 atm, adică o presiune la care deviațiile dela legea gazelor ideale sunt mici sau chiar imperceptibile). Trebue să se precizeze că starea ideală de 1 atm reprezintă de multe ori o stare pur ipotetică. De exemplu în cazul unei reacții la presiune înaltă la care iau parte vapori condensabili (de exemplu vapori de apă), se găsesc în tabelele date pentru temperatura de 25 °C, la care în realitate vaporii nu există în stare ideală și chiar nici nu există în stare de vapori la presiunea de 1 atm. Totuși, este mai simplu să se extrapoleze proprietățile termodinamice pentru această regiune nestabilă, decât să se

Scanned with OKEN Scanner

aleagă o stare standard la presiune mai joasă, erorile făcute prin această extrapolare fiind compensate amplu de simplificarea procedeului de calcul.

Raportul fugacităților se reprezintă prin simbolul a, numit *activitate*:

$$a = \frac{f}{f^0} \qquad (33)$$

și prin urmare, conform ecuației (31):

$$G - G^0 = RT \ln a, \qquad (34)$$

Activitatea se poate defini și direct, pe baza acestei ecuații în loc să se recurgă la fugacități. Ca și în cazul fugacității, pentru a atribui o valoare numerică activității, este necesar să se definească starea standard la care ea se referă. Dacă se acceptă aceeași stare standard ca pentru fugacități, adică o atmosferă absolută, este evident că, pentru această stare, *activitatea va fi egală cu unitatea.*

Noțiunile de activitate și fugacitate se utilizează practic numai pentru soluții (solide, lichide sau gazoase) și în acest caz ele se aplică la *proprietățile parțiale ale componentelor* soluției. Prin analogie cu definiția de mai sus a fugacității pentru o componentă pură, se poate defini fugacitatea unei componente în soluție făcând-o egală cu presiunea parțială a componentei, atunci când soluția este destinsă la starea de gaz ideal, deci:

$$f_i^0 = x_i P^0, \qquad (35)$$

în care x_i este fracția molară a componentei i, P^0 este presiunea totală standard (pentru starea de gaz ideal), iar f_i^0 este deci fugacitatea parțială a componentei respective, în starea de gaz ideal.

In mod asemănător se poate completa definiția activității componentei într'o soluție cu expresia următoare:

$$a_i = \frac{p_i}{P}, \qquad (36)$$

în care p_i reprezintă presiunea parțială a componentei în soluție; pentru soluții diluate, în care este valabilă legea lui Henry: $a_i = x_i$.

Pentru deducerea mai completă a acestor definiții, v. tratatele de termodinamică. Conceptele de activitate și fugacitate sunt utile prin faptul că ele reprezintă cantități exact definite termodinamic (în raport cu o anumită stare standard), ele servind în special la deducerea termodinamică a legilor echilibrelor chimice.

9. Echilibre chimice. Pentru o reacție chimică, formulată general:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \ldots = r\,\mathrm{R} + s\,\mathrm{S} + \ldots \qquad (37)$$

Scanned with OKEN Scanner

și decurgând isoterm (adică substanțele inițiale, înainte de reacție, și substanțele finale, după reacție, la aceeași temperatură), este valabilă următoarea expresie (*isoterma de reacție*) :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q, \tag{38}$$

în care ΔG este variația totală a energiei libere de reacție, iar ΔG^0 este energia liberă de reacție standard ; Q este raportul dintre produsul activităților substanțelor finale și produsul activităților substanțelor inițiale, fiecare activitate a_i fiind ridicată la o putere reprezentând coeficienții din ecuația (28), adică numărul de moli din fiecare substanță luând parte la reacție :

$$Q = \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (a_B)^b} . \tag{39}$$

La starea de echilibru : $\Delta G = 0$ ecuația (38) devine :

$$\Delta G^0 = - RT \ln \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (a_B)^b} . \tag{40}$$

În această expresie activitățile sunt acelea corespunzătoare stării de echilibru, așa cum ele sunt definite prin legea maselor ; raportul Q are, în acest caz particular, aceeași semnificație cu constanta de echilibru K_a. Prin urmare :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_a, \tag{25}$$

în care :

$$K_a = \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (a_B)^b} . \tag{41}$$

Aceasta este expresia obișnuită a legii maselor în termeni de activități (mod de exprimare redat prin indicele a).

Combinând cu ecuația (38) se poate scrie isoterma de reacție în forma ei generală :

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (a_B)^b} - RT \ln K_a. \tag{42}$$

Expresia aceasta permite să se aprecieze influența generală a proporțiilor de substanțe prezente asupra echilibrului chimic. Sub această formă ecuația (42) nu se utilizează decât rar. În schimb cu ajutorul ecuației (25), pornind dela valori numerice ale energiei libere de reacție, se poate calcula constanta de echilibru și din aceasta se poate stabili dacă o reacție este termodinamică posibilă și care este randamentul ei la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Valori numerice ale constantei de echilibru. Ecuațiile de mai sus, deși riguros exacte, nu pot fi utilizate decât rar în calcule practice, din cauza lipsei de valori numerice pentru activități (v. secțiunea VII). Se pot defini însă constante de echilibru în alte mărimi decât activități, mărimi mai ușor accesibile unei măsurători.

Pentru un *echilibru în fază gazoasă omogenă*, ținând seama de definițiile din ecuațiile (32) și (33), se poate scrie :

$$\frac{(f_R)^r\,(f_S)^s}{(f_A)^a\,(f_B)^b} = K_f. \tag{43}$$

Această ecuație este în realitate identică ecuației (41), deoarece pentru gaze, din definiția însăși a stării standard, $a = f$.

Pentru un *echilibru între gaze ideale*, se poate scrie o expresie în care fugacitățile sunt înlocuite prin produsele dintre fracțiile molare, x, ale componentelor și presiunea totală, P, adică prin presiunile parțiale ale componentelor :

$$\frac{(x_R P)^r\,(x_S P)^s}{(x_A P)^a\,(x_B P)^b} = K_f^{*}). \tag{44}$$

Este evident că această expresie este valabilă numai pentru cazul limită în care presiunea tinde către zero, căci numai în acest caz este valabilă ecuația (35).

Pentru o *soluție ideală* (adică o soluție pentru care orice proprietate extensivă, de exemplu volumul, este egală cu suma proprietăților parțiale ale componentelor) : $a_i = x_i$. Pentru un echilibru într'o soluție lichidă ideală, este valabilă expresia :

$$\frac{(x_R)^r\,(x_S)^s}{(x_A)^a\,(x_B)^b} = K_x. \tag{45}$$

Pentru cazul special al unui *echilibru în soluție gazoasă ideală* (nu pentru gaze ideale) este valabilă expresia :

$$\frac{(x_R f_R)^r\,(x_S f_S)^s}{(x_A f_A)^a\,(x_B f_B)^b} = K_f, \tag{46}$$

ceeace se poate scrie și :

$$\frac{(x_R)^r\,(x_S)^s}{(x_A)^a\,(x_B)^b} = K_f \frac{(f_A)^a\,(f_B)^b}{(f_R)^r\,(f_S)^s} = K_x. \tag{47}$$

*) Această constantă de echilibru se notează adesea și K_p^0.

K_x este în funcție de temperatură și de presiune, dar este independentă de compoziție, în timp ce K_f este funcție numai de temperatură.

Se definește curent o *constantă de echilibru în funcție de presiuni parțiale* ale componentelor:

$$\frac{(p_R)^r\,(p_S)^s}{(p_A)^a\,(p_B)^b} = K_p. \tag{48}$$

K_p nu este o adevărată „constantă" de echilibru, ea fiind nu numai funcție de temperatură ci și de presiune și de compoziție. Ecuația (48) devine însă identică ecuației (44), atunci când presiunea se apropie de zero, deoarece numai în acest caz presiunea parțială, $p_i = x_i P = f_i$ (ecuația 35). Ecuația (48) este forma în care legea maselor se aplică cel mai frecvent, după cum se va vedea din exemplele de calcul.

Combinând ecuațiile (44) cu (48) se obține:

$$\frac{K_f}{K_p} = \frac{(\gamma_R)^r\,(\gamma_S)^s}{(\gamma_A)^a\,(\gamma_B)^b} = K_\gamma, \tag{49}$$

în care $\gamma_i = f_i/P = a/P$, se numește coeficientul de activitate (sau de fugacitate). K_γ este o funcție de presiune și de temperatură, dar nu de compoziție. K_γ este util fiindcă dă o imagină simplă a devierii dela cazul simplu al gazelor ideale, pentru care K_γ are valoarea 1,0 pentru toate temperaturile și presiunile.

Se definește, în sfârșit, o altă *constantă de echilibru, în termeni de concentrații*:

$$\frac{(C_R)^r\,(C_S)^s}{(C_A)^a\,(C_B)^b} = K_c. \tag{50}$$

Definiția concentrației fiind:

$$C_i = \frac{n_i}{v}, \tag{51}$$

în care n_i este numărul de moli ai componentei considerate, iar v volumul total al soluției, este evident că și constanta de echilibru K_c va fi și funcție de volum (precum și de temperatură), ceeace reprezintă o complicație în calcule, din care cauză expresia de mai sus se utilizează mai rar.

La presiune joasă, în condiții în care toate gazele pot fi considerate ideale, ecuațiile (41), (43) și (48) devin identice; așa dar, pentru reacții în fază gazoasă omogenă, în stare de gaz ideal:

$$K_p = K_f = K_a \text{ (gaze; } \lim p \to 0). \tag{52}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru soluții diluate, activitățile pot fi considerate proporționale cu concentrațiile și deci ecuația generală (41) devine, pentru acest caz, identică ecuației (45); deci:

$$K_a = K_x \text{ (soluții diluate; } \lim c \to 0). \tag{53}$$

In ceeace privește valorile numerice ale constantelor de echilibru, exprimate în diferite mărimi, acestea depind de *variația numărului de moli*, Σn, din reacție. Prin Σn se notează suma numărului de moli de substanțe finale minus suma numărului de moli de substanțe inițiale, luând parte la reacția chimică.

Astfel pentru reacția:

$$H_2 + J_2 = 2HJ, \tag{54}$$

numărul de moli nu variază, $\Sigma n = 0$. Pentru reacția:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \tag{55}$$

$$\Sigma n = 2 - 1 - 3 = -2.$$

Se reamintesc următoarele definiții:

$$C_i = \frac{n_i}{v} = \frac{p_i}{RT} = \frac{x_i P}{RT}, \tag{56}$$

$$x_i = \frac{n_i}{N} = \frac{p_i}{P}, \tag{57}$$

$$p_i = x_i P, \tag{58}$$

în care:

C_i = concentrația unei componente ($= n_i/v$),
n_i = numărul de moli dintr'o componentă,
p_i = presiunea parțială a unei componente,
x_i = fracția molară a unei componente,
v = volumul total $= RT/P$,
P = presiunea totală = suma presiunilor parțiale,
N = numărul total de moli = suma numerelor de moli, n_i, ale tuturor componentelor.

Intre constantele de echilibru, în raport cu aceeași stare standard, se stabilesc următoarele relații valabile pentru reacții în fază gazoasă, între gaze ideale:

$$K_p = K_c(RT)^{\Sigma n}, \tag{59}$$

$$K_x = K_p P^{-\Sigma n}, \tag{60}$$

$$K_c = K_x \left(\frac{RT}{P}\right)^{-\Sigma n}. \tag{61}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, în cazul unei reacții fără variație de număr de moli ($\Sigma n = 0$), valorile numerice ale constantei legii maselor sunt egale, indiferent de unitățile folosite :

$$K_p = K_x = K_c \qquad (\text{când } \Sigma n = 0). \tag{62}$$

In cazul unei reacții cu variație a numărului de moli, cele trei constante au valori numerice deosebite, factorii de convertire fiind funcție de temperatură. K_x se deosebește de K_c și K_p și prin factorul $P^{\Sigma n}$, și este deci o mărime dependentă și de presiune.

Din cele de mai sus mai rezultă că diferitele constante de echilibru pot fi exprimate și în alți termeni decât cei formulați, de exemplu, în locul ecuației (48) se poate scrie (având în vedere ecuația 57) :

$$\frac{(x_R)^r\,(x_S)^s}{(x_A)^a\,(x_B)^b}\,P^{\Sigma n} = K_p, \tag{63}$$

sau :

$$\frac{(n_R)^r\,(n_S)^s}{(n_A)^a\,(n_B)^b}\left(\frac{P}{N}\right)^{\Sigma n} = K_p. \tag{64}$$

Pentru reacția chimică (55), expresia legii maselor poate fi deci :

$$\frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3} = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})\,(x_{H_2})^3}\,P^{-2} = \frac{(n_{NH_3})^2}{(n_{N_2})\,(n_{H_2})^3}\cdot\frac{N^2}{P^2} = K_p. \tag{65}$$

Deasemenea ținându-se seama că, pentru orice soluție $C_i = x_i \cdot N/v$, ecuația (45) va deveni, *pentru o soluție ideală lichidă* :

$$\frac{(C_R)^r\,(C_S)^s}{(C_A)^a\,(C_B)^b}\left(\frac{v}{N}\right)^{\Sigma n} = K_x. \tag{66}$$

Dacă soluția este diluată pentru toate componentele reacției, raportul v/N nu va varia decât puțin cu concentrațiile individuale și va putea fi înglobat în constantă dând o ecuație identică ecuației (50). Deci prin intermediul ecuației (66), expresia legii maselor în termeni de concentrații (50) se leagă de funcțiile termodinamice K_x și K_a.

Adesea, pentru o mai clară formulare a expresiei legii maselor, ecuațiile chimice se transformă astfel încât una dintre substanțele finale (sau inițiale) să apară cu coeficient egal cu unitatea. De exemplu, în locul ecuației (37) se scrie :

$$\frac{a}{r}\,A + \frac{b}{r}\,B = R + \frac{s}{r}\,S, \tag{67}$$

Scanned with OKEN Scanner

iar în locul ecuației (48), expresia legii maselor devine :

$$K'_p = \frac{(p_R)\,(p_S)^{s/r}}{(p_A)^{a/r}\,(p_B)^{b/r}} = \sqrt[r]{K_p}. \tag{68}$$

Astfel, dacă reacția chimică (55) se formulează în modul următor :

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3, \tag{69}$$

expresia legii maselor va fi :

$$K'_p = \frac{P_{NH_3}}{(p_{N_2})^{1/2}\,(p_{H_2})^{3/2}}, \text{ iar } K'_p = \sqrt{K_p}. \tag{70}$$

Dacă ecuația chimică (55) se inversează :

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2$$

atunci, constanta de echilibru corespunzătoare va fi :

$$K''_p = 1/K_p. \tag{71}$$

Efectul condițiilor de reacție asupra echilibrului. Din ecuațiile de mai sus este evident că o creștere a constantei de echilibru înseamnă o creștere a concentrațiilor, a presiunilor parțiale, a fracțiilor molare etc., ale substanțelor dela numărătorul expresiei legii maselor, adică a substanțelor finale, din membrul drept al ecuației chimice ; echilibrul se deplasează dela stânga la dreapta. Dacă într'o reacție realizată în scop practic, substanța urmărită apare în membrul drept al ecuației chimice (conform convenției curente), se poate spune că o creștere a constantei de echilibru echivalează cu o creștere a randamentului reacției.

Efectul temperaturii. Relația dintre constanta de echilibru și căldura de reacție este redată de următoarea expresie (isochora lui van't Hoff) :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{72}$$

Potrivit acestei ecuații, *dacă* ΔH *este pozitiv (reacție endotermă), o creștere a temperaturii produce o creștere a constantei de echilibru, adică o mărire a randamentului în substanțe finale ; invers, în cazul unei reacții exoterme, randamentul în substanțe apărând în membrul drept al reacției crește cu cât temperatura este mai joasă.*

Dacă se înlocuește, în ecuația (25), ΔG^0 prin valoarea sa din ecuația (27), se obține ecuația variației constantei de echilibru cu temperatura :

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{1}{2}\frac{\Delta b T}{R} + \frac{1}{6}\frac{\Delta c T^2}{R} - \frac{I}{R}, \tag{73}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care constantele ΔH_0 și I se află prin procedeele descrise mai sus, la deducerea ecuației (27).

Pentru intervale mici de temperatură, între care ΔH poate fi considerat constant, se poate proceda și astfel: se integrează reacția (72) între temperaturile T_1 și T_2, la care sunt valabile constantele de echilibru K_1 și K_2:

$$\ln K = \int \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (74)$$

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{\Delta H}{4{,}574}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Efectul presiunii. Trebue să se distingă între influența presiunii asupra *echilibrului* și asupra *constantei de echilibru.* Constantele K_a (pe bază de activități sau fugacități), K_c și K_p sunt mărimi independente de presiune; ele variază numai cu temperatura. In schimb activitățile, concentrațiile și presiunile parțiale variază cu presiunea, în așa mod încât expresia legii maselor să rămână constantă. Aceasta se observă foarte bine din ecuațiile (60) și (57): K_x este independent de presiune și egal cu K_p numai în reacțiile care se petrec fără variația numărului de moli ($\Sigma n = 0$). Când numărul de moli, în membrul drept al ecuației chimice, scade (Σn negativ), creșterea presiunii, P, determină o creștere a cantităților de substanță din membrul drept, așa încât K_p să rămână constant. Invers, când numărul de moli în membrul drept crește (Σn pozitiv), creșterea lui P determină o scădere a cantităților de produși finali (principiul lui Le Chatelier).

Adăugarea unui gaz inert are același efect ca o scădere a presiunii (iarăși în ipoteza comportării ideale a tuturor componentelor). *Adăugarea unui exces dintr'una din substanțele inițiale* (A sau B în ecuația 37) determină o creștere în substanțe finale (R sau S); *prezența unuia dintre produșii finali* (R sau S) în amestecul inițial de reacție, determină o scădere în randamentul celuilalt produs final (S sau R).

Echilibre heterogene. Când într'o reacție chimică apar alături de o fază gazoasă, faze solide sau lichide, acestea pot fi eliminate din expresia legii maselor, fiindcă presiunile lor parțiale sunt constante.

Astfel, în reacția chimică:

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

presiunile parțiale ale peroxidului și oxidului de bariu sunt constante (și foarte mici). Expresia obișnuită a legii maselor:

Scanned with OKEN Scanner

$$K_p = \frac{(p_{BaO})^2 (p_{O_2})}{(p_{BaO_2})^2}$$

devine $$(p_{O_2}) = \frac{(p_{BaO})^2}{(p_{BaO_2})^2} K_p = \frac{\text{const.}}{\text{const.}} K_p = K'_p. \qquad (75)$$

Sistemul este în echilibru, la o anumită temperatură, când domnește o anumită presiune fixă de gaz (v. exemplele de calcul 24 și 25).

Calculul echilibrelor chimice. Expresiile echilibrelor chimice servesc pentru a prevedea dacă o anumită reacție chimică este posibilă și, în caz afirmativ, pentru a stabili compoziția amestecului de substanțe la echilibru.

In multe tratate de termodinamică se întâlnește adesea afirmația că reacțiile cu energie liberă *negativă* ($\Delta G < 0$) sunt termodinamic posibile, în timp ce reacții cu energie liberă *pozitivă* ($\Delta G > 0$) nu pot decurge spontan. Această statuare este adevărată numai în ce privește energia liberă de reacție *totală* (ΔG din ecuația 42). Această mărime este greu de determinat, și în practică nu se calculează decât rar. In schimb, după cum s'a arătat mai înainte, este ușor să se calculeze energia liberă standard, ΔG^0, a unei reacții. Cunoașterea acestei mărimi permite unele prevederi mai puțin categorice, dar totuși utile.

Astfel, când $\Delta G^0 = 0$ (sau, conform ecuației 25, $K = 1$) este evident că reacția, la echilibru, va produce o transformare a substanțelor până la un stadiu avansat. Când însă într'o reacție $\Delta G^0 > 0$, aceasta nu înseamnă neapărat că nu se pot găsi condiții de temperatură, presiune și concentrații, în care reacția să poată avea loc cu un randament util. Astfel, în exemplul de calcul 19, s'a arătat că, la 400 °C, sinteza amoniacului din elemente are $\Delta G^0 = +5{,}76$ kcal/mol și totuși această reacție este aplicabilă industrial pe scară mare. (In aceste condiții ΔG total este însă negativ.)

Pentru prevederea rapidă dar aproximativă, a posibilităților de realizare practică a unei reacții, pot servi următoarele criterii :

$\Delta G^0 < 0$: reacția este posibilă din punct de vedere termodinamic.

$\Delta G^0 > 0$ dar < 10 kcal/mol : prevederile sunt îndoielnice, dar obținerea de randamente în condiții speciale nu este exclusă.

$\Delta G^0 > 10$ kcal/mol : prevederile sunt foarte nefavorabile.

Exemplu de calcul 20. Să se calculeze randamentul de HJ, în moli, care se formează la 600 °K în reacția :

$$H_2\,(g) + J_2\,(g) = 2HJ\,(g)$$

în următoarele ipoteze : *a.* amestecul inițial se compune din 1 mol H_2 și 1 mol J_2 ; *b.* amestecul inițial se compune din 6,41 moli H_2 și 10,40 moli J_2 (exces dintr'una din substanțele inițiale).

In tabela VI-11-h_1 se găsește pentru reacția :

Scanned with OKEN Scanner

$$HJ = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2$$

la 600 °K, constanta de echilibru $K'_p = 0{,}120$.

Potrivit ecuațiilor (71) și (68): $K_p = \left(\frac{1}{K'_p}\right)^2 = 69{,}4$.

Reacția este fără variație de număr de moli ($\Sigma n = 0$) deci, potrivit ecuației (62): $K_p = K_x$.

Ipoteza a:	*în amestecul inițial*:	*la echilibru*:
Numărul de moli de HJ:	0	$2y$
Numărul de moli de H_2: n_{H_2} = .	1	$1-y$
Numărul de moli de J_2: n_{J_2} = .	1	$1-y$

Conform ecuației (65) (pentru $\Sigma n = 0$):

$$K_p = \frac{(n_{HJ})^2}{(n_{H_2})(n_{J_2})}$$

$$69{,}4 = \frac{4y^2}{(1-y)(1-y)}.$$

Din cele două rădăcini ale ecuației de gradul II, numai cea mai mică decât unitatea are o semnificație fizică, deci:

$$y = 0{,}8058.$$

Dintr'un mol de H_2 și un mol de J_2 se formează $2 \times 0{,}8058 = 1{,}6116$ moli de HJ; randamentul față de H_2 sau de J_2 este de 80,58%.

Ipoteza b:	*în amestecul inițial*:	*la echilibru*:
Numărul de moli de HJ: n_{HJ}	0	$2y$
Numărul de moli de H_2: n_{H_2}	6,41	$6{,}41-y$
Numărul de moli de J_2: n_{J_2}	10,40	$10{,}40-y$

$$69{,}4 = \frac{4y^2}{(6{,}41 - y)(10{,}40 - y)}$$

$y = 5{,}948$.

Amestecul la echilibru se compune din: $2 \times 5{,}948 = 11{,}89$ moli de HJ, din $6{,}41 - 5{,}95 = 0{,}46$ moli H_2 și din $10{,}40 - 5{,}95 = 4{,}45$ moli J_2.

Randamentul față de H_2 este 92,8%; randamentul față de J_2 este 61,9%.

$$HJ = \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} J_2$$

la 600 °K, constanta de echilibru $K'_p = 0{,}120$.

Potrivit ecuațiilor (71) și (68): $K_p = \left(\frac{1}{K'_p}\right)^2 = 69{,}4$.

Reacția este fără variație de număr de moli ($\Sigma n = 0$) deci, potrivit ecuației (62): $K_p = K_x$.

Ipoteza a:	*în amestecul inițial*:	*la echilibru*:
Numărul de moli de HJ:	0	$2y$
Numărul de moli de H_2: n_{H_2} = .	1	$1-y$
Numărul de moli de J_2: n_{J_2} = .	1	$1-y$

Conform ecuației (65) (pentru $\Sigma n = 0$):

$$K_p = \frac{(n_{HJ})^2}{(n_{H_2})\,(n_{J_2})}$$

$$69{,}4 = \frac{4y^2}{(1-y)\,(1-y)}.$$

Din cele două rădăcini ale ecuației de gradul II, numai cea mai mică decât unitatea are o semnificație fizică, deci:

$$y = 0{,}8058.$$

Dintr'un mol de H_2 și un mol de J_2 se formează $2 \times 0{,}8058 = 1{,}6116$ moli de HJ; randamentul față de H_2 sau de J_2 este de 80,58%.

Ipoteza b:	*în amestecul inițial*:	*la echilibru*:
Numărul de moli de HJ: n_{HJ}	0	$2y$
Numărul de moli de H_2: n_{H_2}	6,41	$6{,}41-y$
Numărul de moli de J_2: n_{J_2}	10,40	$10{,}40-y$

$$69{,}4 = \frac{4y^2}{(6{,}41 - y)\,(10{,}40 - y)}$$

$y = 5{,}948$.

Amestecul la echilibru se compune din: $2 \times 5{,}948 = 11{,}89$ moli de HJ, din $6{,}41 - 5{,}95 = 0{,}46$ moli H_2 și din $10{,}40 - 5{,}95 = 4{,}45$ moli J_2.

Randamentul față de H_2 este 92,8%; randamentul față de J_2 este 61,9%.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul 21. Un gaz de apă amestecat cu aburi este condus printr'un convertisor catalitic, în care are loc reacția :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Analiza gazului de apă înainte de intrare în convertisor a arătat următoarea compoziție în % volum :

$$CO_2\ 4\%\ ;\ CO\ 43\%\ ;\ H_2\ 51\%\ ;\ N_2\ 2\%.$$

Să se calculeze conversia CO în CO_2 la echilibru, pentru cazul când se utilizează un exces de aburi de 500% și operația este condusă la 600 °K și 1 atm (și în ipoteza comportării ideale a tuturor gazelor).

Bază de calcul :	gaz de apă	100 moli
deci :	CO	43 moli
	H_2O necesar	43 moli
	H_2O inclusiv exces 500%	258 moli.

Dacă se notează cu x, numărul de moli de CO formați la echilibru, atunci numărul de moli în amestecul de echilibru va fi :

$$\begin{aligned} CO_2 &= 4 + x \text{ moli} \\ CO &= 43 - x \text{ moli} \\ H_2 &= 51 + x \text{ moli} \\ N_2 &= 2 \text{ moli} \\ H_2O &= 258 - x \text{ moli} \\ \text{Total} &\ \overline{358} \text{ moli} \end{aligned}$$

In tabela VI-11-h$_1$ se găsește valoarea K'_p, la 600 °K, pentru reacția nversată ; deci :

$$K_p = \frac{1}{K'_p} = \frac{1}{3{,}72 \cdot 10^{-2}} = 26{,}8$$

și aplicând ecuația (64) în care $\Sigma n = 0$ (v. ecuația 55), se obține :

$$26{,}8 = \frac{(4 + x)(51 + x)}{(43 - x)(258 - x)} = \frac{204 + 55x + x^2}{11\,094 - 301x + x^2}$$

$$x = 42{,}2$$

$$\%CO \text{ convertit} : \frac{42{,}2}{43} 100 = 98{,}1.$$

Compoziția gazului convertit poate fi ușor calculată :

		moli :		% *umed* :	% *uscat* :
CO_2 :	$4 + 42{,}2 \ldots =$	46,2		12,9	32,5
CO :	$43 - 42{,}2 \ldots =$	0,8		0,2	0,6
H_2 :	$51 + 42{,}2 \ldots =$	93,2		26,0	65,5
N_2 :	$2 \ldots =$	2,0		0,6	1,4
H_2O :	$258 - 42{,}2 \ldots =$	215,8		60,3	—
	total	358,0	(umed)	100,0	100,0
		142,2	(uscat)		

Exemplu de calcul 22. Se reia exemplul de calcul 12, dar (în locul ipotezei că reacționează 80% din SO_2) se admite că în reactor reacția atinge echilibrul. Să se calculeze compoziția gazelor care părăsesc reactorul, temperatura acestuia fiind 500 °C (sau 773 °K), presiunea de 1 atm, iar gazele fiind considerate ideale.

Reacția : $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$.

Gazele ce intră în reactor :

SO_2 :	8,0	moli
O_2 :	11,0	moli
N_2 :	82,8	moli
total	101,8	moli

In tabele nu se găsește constanta de echilibru a reacției dar apar următoarele călduri de formare, energii libere de formare și ecuații empirice de capacități calorice :

SO_2 (g) : $\Delta H^0_{291} = -70{,}92$ kcal/mol $\quad \Delta G^0_{298} = -71{,}79$ kcal/mol

SO_3 (g) : $\Delta H^0_{291} = -93{,}90$ kcal/mol $\quad \Delta G^0_{298} = -88{,}52$ kcal/mol

$$SO_2 : \; C_p = 8{,}12 + 0{,}006825\,T - 2{,}103 \cdot 10^{-6} T^2,$$
$$O_2 : \; C_p = 6{,}13 + 0{,}00299\,T - 0{,}806 \cdot 10^{-6} T^2,$$
$$SO_3 : \; C_p = 8{,}20 + 0{,}010236\,T - 3{,}156 \cdot 10^{-6} T^2.$$

De aici urmează că, pentru reacția de mai sus :

$\Delta H^0_{291} = -93{,}90 - (-70{,}92) = -22{,}98$ kcal,
$\Delta G^0_{298} = -88{,}52 - (71{,}79) = -16{,}73$ kcal,
$\Delta a = -2{,}98$; $\Delta b = 0{,}001916$; $\Delta c = -0{,}65 \cdot 10^{-6}$.
Aplicând ecuația (20) pentru temperatura de 291 °K :

$$-22\,980 = \Delta H_0 - (2{,}98)(291) + \frac{1}{2}(0{,}00191)(291^2) - \frac{1}{3}(0{,}65)(10^{-6})(291^3)$$

$$\Delta H_0 = -22\,188.$$

Aplicând ecuația (27) pentru temperatura de 298 °K:

$$-16\,730 = -22\,188 + (2{,}98)(298)(\ln 298) - \frac{1}{2}(0{,}00191)(298^2) + \frac{1}{6}(0{,}65)(10^{-6})(298^3) + I(298),$$

se obține:

$$I = 1{,}61.$$

Aplicând ecuația (73) pentru $T = 773$ °K:

$$\ln K = \frac{22\,188}{(1{,}987)(773)} - \frac{2{,}98}{1{,}987}\ln 773 + \frac{(0{,}000952)(773)}{1{,}987} - \frac{(0{,}11)(10^{-6})(773^2)}{1{,}987} - \frac{1{,}61}{1{,}987}$$

$$\ln K_p = 3{,}98,$$
$$\log K_p = 1{,}737,$$
$$K_p = 55.$$

Dacă se notează cu x numărul de moli de SO_3 formați la echilibru dintr'un mol de SO_3 (fracția de convertire a bioxidului de sulf) atunci compoziția amestecului la echilibru este:

SO_2 : $8{,}0\ (1 - x)$
SO_3 : $8{,}0\ x$
O_2 : $11{,}0 - 4\,x$
N_2 : $82{,}8$
total $101{,}8 - 4\,x = N.$

Pe de altă parte, din ecuația chimică rezultă că: $\Sigma n = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$. Introducând în ecuația (64) se obține:

$$55 = \frac{(8x)(101{,}8 - 4x)^{1/2}}{(8 - 8x)(11 - 4x)^{1/2}}.$$

Pentru resolvare, ecuația se scrie:

$$\frac{x}{1 - x}\left(\frac{101{,}8 - 4x}{11 - 4x}\right)^{1/2} - 55 = \Delta.$$

Soluția se găsește substituind diverse valori pentru x (știind că x variază între 0 și 1) și calculând valorile pentru Δ, valoarea x pentru care $\Delta = 0$ fiind soluția corectă. Deasemenea se pot înscrie valorile x pe

abscisă şi Δ pe ordonată într'o diagramă, apreciind valoarea pentru care $\Delta=0$. S'a găsit astfel :

pentru :		
	$x = 0{,}9$	$\Delta = -20{,}6$
	$x = 0{,}95$	$\Delta = +15$
	$x = 0{,}92$	$\Delta = -13$
	$x = 0{,}935$	$\Delta = +0{,}5$

La echilibru, randamentul de SO_3 este deci de circa 93,5%. Cunoscând pe x se poate uşor calcula compoziţia gazelor care părăsesc reactorul :

		moli	sau *vol.* %
SO_2 :	$8{,}0 - (8{,}0 \times 0{,}935)$	= 0,52	0,53
SO_3 :	$8 \times 0{,}935$	= 7,48	7,62
O_2 :	$11{,}0 - (4 \times 0{,}935)$	= 7,26	7,40
N_2 :		= 82,80	84,45
		total 98,06	100,00

Exemplu de calcul 23. Să se calculeze pentru temperaturile de 27°, 400° şi 500 °C (= 300°, 673° şi 773 °K) şi pentru presiunile de 1 atm, 100 atm şi 300 atm, proporţia de NH_3, în volum %, care se formează la trecerea unui amestec stoechiometric de N_2 şi H_2 peste un catalizator, până la stabilirea echilibrului, în ipoteza comportării tuturor componentelor ca gaze ideale.

Bază de calcul :

1. Reacţia : $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$.

2. Din tabela VI-10-a se extrage căldura de formare standard la 291 °K şi energia liberă de formare standard la 298 °K a amoniacului, iar din tabela VI-8-b se extrag ecuaţiile empirice de C_p, pentru cele trei gaze care iau parte la reacţie. Cu ajutorul acestor date se calculează ecuaţia generală a energiei libere de formare standard a amoniacului, aşa cum s'a arătat în exemplul de calcul 19.

3. Aplicând această ecuaţie se calculează energiile libere de formare şi constantele de echilibru pentru cele trei temperaturi (fiind vorba de gaze ideale, constanta de echilibru K_p este independentă de presiune). Se găsesc valorile :

T °K	300°	673°	773°
ΔG^0 cal	−3900	+5786	+8490
log K_p	+2,842	−1,878	−2,400
K_p	695	0,01325	0,00398

4. Compoziţia amestecului iniţial :

N_2 moli	0,5	$= (0{,}5/2)\ 100 = 25$ vol%
H_2 moli	1,5	$= (1{,}5/2)\ 100 = 75$ vol%
Total	2,0	

Scanned with OKEN Scanner

Dacă la echilibru se formează y moli de NH_3 și deci la echilibru mai rămân :

$$N_2 : 0{,}5\,(1 - y) \text{ moli și } H_2 : 1{,}5\,(1 - y) \text{ moli}$$

numărul total de moli, la echilibru, va fi :

$$N = 0{,}5\,(1 - y) + 1{,}5\,(1 - y) + y = 2 - y.$$

Fracțiile molare sunt :

$$x_{N_2} = \frac{0{,}5\,(1 - y)}{2 - y}; \qquad x_{H_2} = \frac{1{,}5\,(1 - y)}{2 - y}; \qquad x_{NH_3} = \frac{y}{2 - y}$$

iar :

$$\Sigma n = 1 - 0{,}5 - 1{,}5 = -1.$$

Aplicând ecuația (63 sau 64)

$$K_p = \frac{(x_{NH_3})}{(x_{N_2})^{1/2}\,(x_{H_2})^{3/2}}\,p^{\Sigma n} = \frac{(n_{NH_3})}{(n_{N_2})^{1/2}\,(n_{H_2})^{3/2}}\left(\frac{P}{N}\right)^{\Sigma n}$$

$$K_p = \frac{y}{\left[\frac{1}{2}(1 - y)\right]^{1/2}\left[\frac{3}{2}(1 - y)\right]^{3/2}} \cdot \left(\frac{2 - y}{P}\right) = \frac{1}{P}\,\frac{0{,}77\,y\,(2 - y)}{(1 - y)^2}$$

$$(PK_p + 0{,}77)y^2 - (2PK_p + 1{,}54)y + PK_p = 0.$$

Se calculează y pentru valorile lui K_p date mai sus și pentru $P = 1$ atm, 100 atm și 300 atm. Din numărul de moli y, se calculează fracțiile molare corespunzătoare, x_{NH_3}, și din acestea procentele în volume ($x_{NH_3} \times 100$) de amoniac în gazele finale :

°K	K_p	vol % NH_3		
		1 atm	100 atm	300 atm
300	695	92,3	~100	~100
673	0,01325	0,400	24,5	42,6
773	0,00398	0,128	10,4	23,0

După cum se vede (reacția fiind exotermă și variația energiei libere cu temperatura foarte mare), cele mai mari randamente se obțin la temperatură joasă (27 °C), când însă reacția nu este practic realizabilă, din cauza iuțelii de reacție prea mici. La presiuni mari, randamentele cresc (potrivit principiului lui Le Chatelier). Se menționează că valorile calculate mai sus, pentru presiunile mari (100 și 300 atm) sunt diferite de cele experimentale (și anume sunt mai mici), deoarece la aceste presiuni gazele se abat considerabil dela comportarea ideală (v. mai departe, exemplul de calcul 27).

Exemplu de calcul 24. Echilibru heterogen. Se reduce oxid feros la fer metalic, prin trecerea unui amestec de 20% volume CO și 80% volume N_2, la 1000 °C și presiunea de 1 atm. Se admite că gazele au comportare ideală (fugacități unitare) și că se atinge echilibrul. Constanta de echilibru, la 100 °C, este $K_a = 0{,}403$. Să se calculeze greutatea ferului format la trecerea a 1000 m³ de gaz, măsurat la 0 °C.

Reacția : $FeO\,(s) + CO\,(g) = Fe\,(s) + CO_2\,(g)$.

Bază de calcul : 1 mol de amestec de gaze inițiale.

Se aplică ecuația (75) combinată cu (65). Cum nu se produce o variație a numărului de moli în reacție, $\Sigma n = 0$, deci :

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = 0{,}403.$$

Dacă x este fracțiunea de CO care se convertește la echilibru, atunci la echilibru :

$$n_{CO_2} = 0{,}20\,x$$

$$n_{CO} = 0{,}20\,(1 - x)$$

$$\frac{0{,}20x}{0{,}20\,(1 - x)} = 0{,}403$$

$$x = 0{,}287.$$

CO_2 produs $= (0{,}287)(0{,}20) = 0{,}0574$ moli,

Fe produs = 0,0574 atom.-g pe 1 mol gaze (în condiții normale intrate)

Fe produs $= (0{,}0574)\ (55{,}85)\ (0{,}001) = 0{,}00321$ kg.

1000 m³ de gaz vor produce : $(1000)(0{,}00321)/0{,}0224 = 143{,}3$ kg Fe.

Exemplu de calcul 25. Echilibru heterogen. Să se calculeze presiunea de descompunere a pietrei de var, la 1000 °K și temperatura la care presiunea de descompunere atinge 1,0 atm (temperatura de descompunere). Gazul degajat se consideră în stare ideală.

Reacția : $CaCO_3\ (s) = CaO\ (s) + CO_2\ (g)$.

Cu ajutorul datelor din tabela VI-10-a, se calculează căldura de reacție și energia liberă de reacție :

$$\Delta H^0_{291} = (-151{,}7) + (-94{,}05) - (-289{,}5) = 43{,}75 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^0_{298} = 9{,}5 + 51{,}06 - 22{,}2 = 38{,}36 \text{ cal}$$

$$\Delta G^0_{298} = 43\,750 - (298)(38{,}36) = 32\,319 \text{ cal}.$$

Din tabela VI-8-b, se extrag ecuațiile empirice ale capacităților calorice :

Scanned with OKEN Scanner

$$\text{CaO}: \quad C_p = 10{,}0 + 0{,}00484\,T - \frac{108\,000}{T^2}; \tag{I}$$

$$\text{CO}_2: \quad C_p = 6{,}85 + 0{,}008533\,T - (2{,}475)(10^{-6})\,T^2; \tag{II}$$

$$\text{CaCO}_3: \quad C_p = 19{,}68 + 0{,}01189\,T - \frac{307\,600}{T^2}. \tag{III}$$

Se calculează după schema (v. pag. 1633):

$$\Delta a = \Delta a\ (\text{I}) + \Delta a\ (\text{II}) - \Delta a\ (\text{III}) \text{ etc.}$$

coeficienții ecuației variației capacităților calorice în reacție:

$$\Delta a = 10{,}0 + 6{,}85 - 19{,}68 = -2{,}83$$
$$\Delta b = 0{,}00484 + 0{,}008533 - 0{,}01189 = 0{,}001483$$
$$\Delta c = (-2{,}475)\,(10^{-6})$$
$$\Delta d = (-108\,000) - (-307\,600) = 199\,600$$

obținându-se această variație sub forma unei ecuații de tipul:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta d}{T^2}$$

sau, înlocuind:

$$\Delta C_p = (-2{,}83) + (0{,}001483)\,T - (2{,}475)\,(10^{-6})\,T^2 + \frac{199\,600}{T^2}.$$

Înlocuind în ecuația (20) se ajunge la:

$$\Delta H^0_{291} = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 - \frac{\Delta d}{T}$$

$$43\,750 = \Delta H_0 + (-2{,}83)(291) + 0{,}000741(291^2) + (-0{,}825)(10^{-6})\cdot(291^3) - \frac{199\,600}{291}$$

de unde:

$$\Delta H_0 = 45\,217.$$

Se calculează constanta de integrare din ecuația energiei libere (27) adaptată:

$$\Delta G^0_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3 - \frac{\Delta d}{2T} + I T$$

Scanned with OKEN Scanner

$$32\,319 = 45\,217 - (-2{,}83)(298)(\ln\ 298) - (0{,}000741)(298^2) - \\ - \frac{1}{6}(-2{,}475)(10^{-6})\,T^3 - \frac{199\,600}{2(298)} + I\,(298)$$

de unde :

$$I = -58{,}1$$

$$\Delta G^0_{1000} = 6341.$$

Cum la presiune joasă, activitatea unui gaz poate fi considerată egală cu presiunea sa parțială ($a = p$), este aplicabilă ecuația (40) care ia forma următoare (v. și ecuația 25 d, în exemplul de calcul 15) :

$$\ln\ p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{6341}{1987} = -3{,}191$$

$$p = 0{,}04115 \text{ atm la } 1000\ ^\circ\text{K}.$$

La presiunea de descompunere de 1 atm, adică la echilibru, $\Delta G^0 = 0$. Introducând în ecuația energiei libere de mai sus se obține :

$$0 = 45\,217 + 6{,}517\,T \log T - 0{,}000741\,T^2 + 0{,}4125\,(10^{-6})\,T^3 - \frac{99800}{T} - \\ - 58{,}1\,T.$$

Ecuația aceasta se resolvă grafic sau prin încercări succesive obținându-se temperatura de descompunere a carbonatului de calciu la 1 atm, $T = 1175\ ^\circ\text{K}$ ($= 902\ ^\circ\text{C}$).

Echilibre homogene în fază lichidă. Se constată că legea maselor se aplică neașteptat de exact și în cazul anumitor sisteme lichide în care abaterile dela starea ideală sunt fără îndoială foarte mari. Lucrul acesta este posibil numai în cazul când componentele sistemului formează o soluție ideală, așa că se poate aplica ecuația (66).

Ca exemplu se menționează reacția dintre acidul acetic și alcoolul etilic, din care rezultă acetatul de etil și apă :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Dacă se folosesc a moli de acid, b moli de alcool, r moli de apă, în volumul v, și se formează la echilibru y moli de ester, concentrațiile la echilibru vor fi :

$$C_{ac.} = \frac{a-y}{v}\ ;\quad C_{alc.} = \frac{b-y}{v}\ ;\quad C_{est.} = \frac{y}{v}\ ;\quad C_{H_2O} = \frac{r+y}{v}.$$

Cum $\Sigma n = 0$, ecuația (66) aplicată la acest caz devine :

$$\frac{y\,(r+y)}{(a-y)\,(b-y)} = K_x.$$

Dacă se pornește cu 1 mol de acid pur și 1 mol de alcool pur (adică : $a = 1$, $b = 1$, $r = 0$) se găsește experimental că $y = 0{,}667$; prin urmare :

$$K = \frac{0{,}667^2}{0{,}333^2} = 4{,}00.$$

Exemplu de calcul 26. Câți moli de alcool trebue adăugați unui mol de acid, pentru a realiza o convertire a acestuia în ester, de 85% ?

La echilibru :

$$n_{ac.} = 1\ ;\ n_{alc.} = x\ ;\ n_{est.} = 0{,}85\ ;\ n_{apă} = 0{,}85,$$

de unde :

$$\frac{(0{,}85)^2}{(1-0{,}85)(x-0{,}85)} = 4{,}00$$

$$x = 2{,}05 \text{ moli.}$$

10. Echilibre la presiuni mari. La presiuni mari, comportarea gazelor este atât de deosebită de aceea prevăzută pe baza legii gazelor ideale, încât conversiunile de echilibru determinate experimental sunt mult deosebite de cele calculate cu ajutorul ecuațiilor desvoltate mai înainte, ecuații bazate pe comportarea ideală a gazelor. Din lipsă de date pentru evaluarea activităților substanțelor gazoase la presiuni mari (ceeace ar permite aplicarea directă a ecuației 41) se pot aprecia coeficienții de activitate pe următoarele două căi :

a. Ecuația de stare a lui Berthelot. Pentru a putea utiliza ecuația (31) în scopul evaluării fugacității, ea trebue combinată cu o ecuație de stare pentru gazul real respectiv. Diferitele ecuații de stare cunoscute, introduse în ecuația (31), dau expresii ce nu pot fi integrate analitic, ci trebue evaluate prin integrare grafică. Singura ecuație de stare care dă astfel o expresie integrabilă este ecuația de stare (redusă) a lui Berthelot (v. notele la tabelele VI-2) ; ea nu este însă valabilă decât numai la presiuni moderate :

$$pV = RT\left[1 + \frac{9}{128}\,\frac{pT_c}{p_cT}\left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right)\right]. \qquad (76)$$

Substituind (76) în (31) se obține :

$$RT \ln \frac{f}{f^0} = RT\int_{p^0}^{p}\left[1 + \frac{9}{128}\,\frac{pT_c}{p_c^2T}\left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right)\right]\frac{dp}{p}. \qquad (77)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum $f^0 = p^0$, atunci când p^0 tinde către zero :

$$\ln \frac{f}{p^0} = \ln \frac{p}{p^0} + \frac{9}{128} \frac{T_c}{p_c T} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right)(p - p^0) \tag{78}$$

și prin urmare :

$$\ln \frac{f}{p^0} = \frac{9}{128} \frac{T_c}{p_c T} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right) p \tag{79}$$

sau

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{p} = \frac{1}{14{,}2} \frac{p_r}{T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2}\right). \tag{80}$$

După cum se vede, conform acestei ecuații, coeficienții de activitate ai gazelor sunt o funcție universală a temperaturilor și presiunilor reduse (despre acestea vezi notele la tabelele VI-2) și sunt independenți de natura particulară a gazului, în măsura în care toate gazele urmează o singură ecuație de stare.

b. Coeficientul de compresibilitate, z, definit în altă parte (v. notele la tabelele VI-2) este un factor de corecție pentru abaterea dela legea gazelor ideale :

$$z = \frac{pV}{RT},$$

în care p și V sunt presiunea și volumul molar al unui gaz real. După cum se vede, ecuația de mai sus este o ecuație de stare, putând servi și practic dacă se cunosc valori numerice pentru z (v. tabelele VI-2).

Din cele spuse mai înainte pentru un gaz ideal :

$$\mathrm{d} \ln f_i = \frac{\mathrm{d}p}{p} = \mathrm{d} \ln p, \tag{81}$$

iar pentru un gaz oarecare :

$$\mathrm{d} \ln f = z\, \mathrm{d} \ln p, \tag{82}$$

scăzând (82) din (81) se obține :

$$\mathrm{d} \ln \frac{f}{f_i} = \mathrm{d} \ln \frac{f}{p} = (z - 1)\, \mathrm{d} \ln p = (z - 1)\, \mathrm{d} \ln p_r \tag{83}$$

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma = \int_0^p \frac{z - 1}{p_r}\, \mathrm{d}p_r. \tag{84}$$

Pe baza acestei desvoltări au fost desenate abace, redând variațiile *coeficienților de activitate*, γ, în funcție de presiunea redusă. Acestea sunt (aproximativ) aplicabile tuturor gazelor.

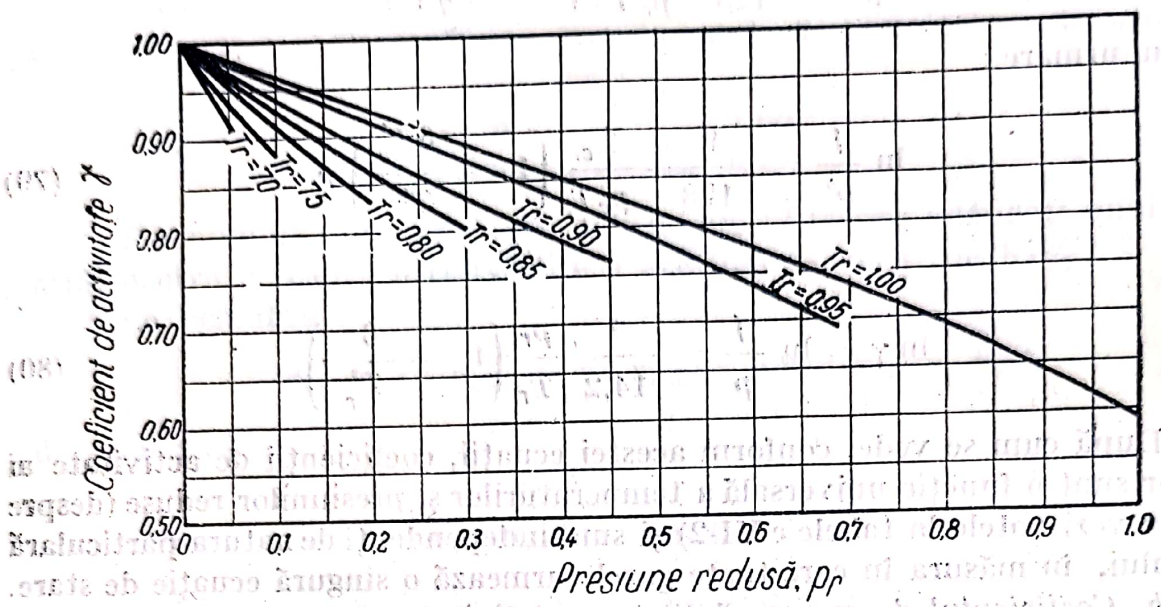


Fig. 9

Pe de altă parte se știe că $\gamma = f/p$ $(= a/p)$ și deci :

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma \ (= K_a). \tag{85}$$

Admițând (ceeace este adevărat pentru cele mai multe gaze) că gazele la presiuni mari, deși nu sunt în stare ideală, formează totuși o soluție ideală (și deci este aplicabilă ecuația 46) și combinând ecuațiile (43), (46), (49) și (64), se ajunge la expresia generală :

$$K_f = \frac{(\gamma_R)^r\,(\gamma_S)^s}{(\gamma_A)^a\,(\gamma_B)^b} \cdot \frac{(n_R)^r\,(n_S)^s}{(n_A)^a\,(n_B)^b} \cdot \left(\frac{P}{N}\right)^{\Sigma n}. \tag{86}$$

Cum constanta de echilibru uzuală, în reacțiile dintre gaze, este K_p, se calculează K_γ, definit ca în ecuația (49) și se află K_p cu ajutorul egalității (85), din valoarea constantei de echilibru K_f aflată prin calcul în ipoteza comportării ideale a gazelor. Pentru un gaz ideal, $K_\gamma = 1$; abaterile valorilor K_γ dela unitate constitue o indicație pentru comportarea neideală a amestecului gazos respectiv.

Exemplu de calcul 27. In exemplul de calcul 23, s'au determinat, pentru diverse temperaturi, constantele K_p ale sintezei amoniacului. Fiind calculate în ipoteza comportării ideale a gazelor respective, acestea sunt în realitate constante K_f și ele nu corespund deci comportării reale a gazelor la presiuni mari.

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze constantele K_γ și K_p (reale) pentru sinteza amoniacului din elemente, la temperatura de 773 °K și pentru presiunile de 300 atm și 1000 atm. Se folosesc constantele de echilibru determinate în exemplul de calcul 23, aplicându-se ambele căi indicate mai sus :

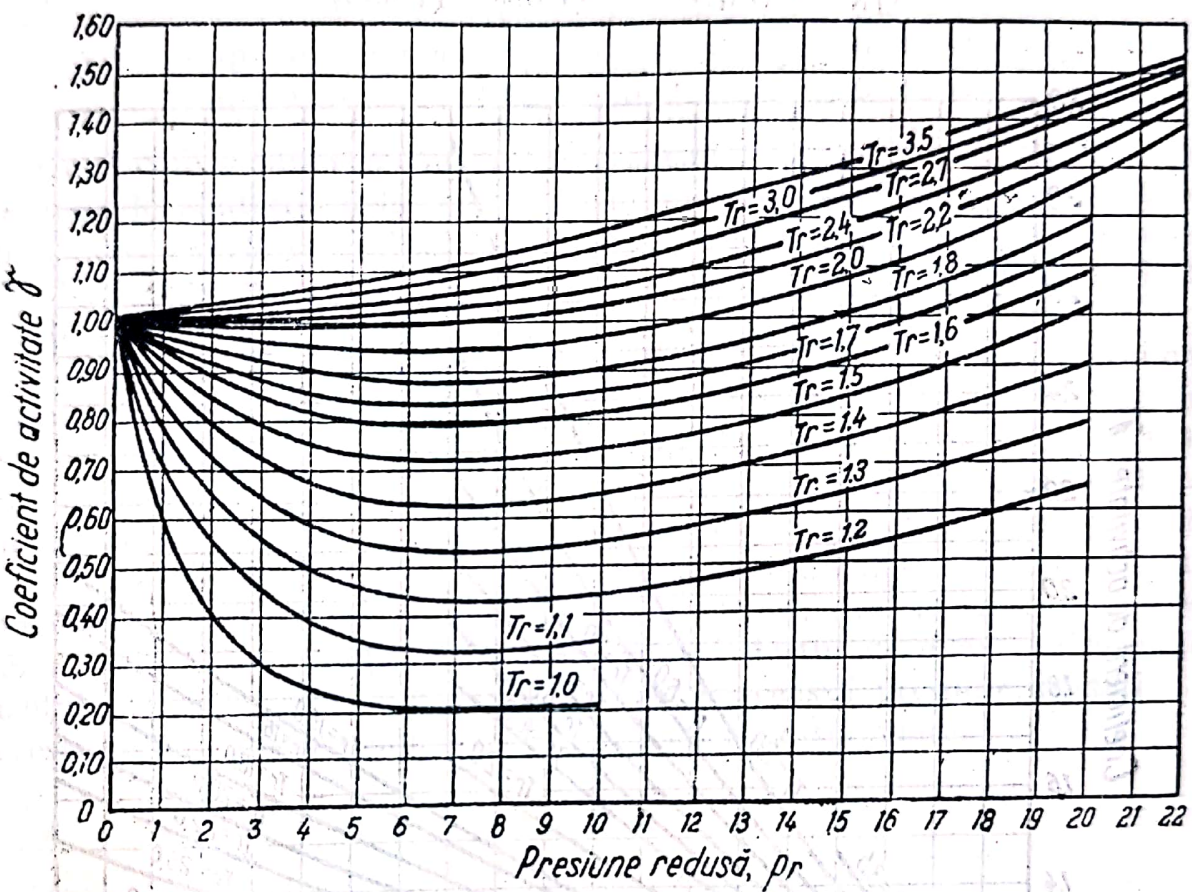


Fig. 10

Din tabela VI-2-d se extrag constantele critice ale azotului, hidrogenului și amoniacului și se calculează temperaturile și presiunile reduse (v. notele la tabelele VI-2) următoare :

Gaz	T_c °K	p_c atm	T_r 773°	p_r 300 atm	p_r 1000 atm
N_2	126,0	33,6	6,13	8,93	29,1
H_2	33,2	12,8	18,7	14,4	48,0
NH_3	406	111,5	1,90	2,69	8,96

Calculând cu ajutorul ecuației lui Berthelot (metoda *a* de mai sus și ecuația 80) se găsește pentru 773 °K și 300 atm :

$$\gamma_{N_2} = 1{,}090\,;\ \gamma_{H_2} = 1{,}055\,;\ \gamma_{NH_3} = 0{,}936,$$

de unde:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{NH_3}}{(\gamma_{N_2})^{1/2}\ (\gamma_{H_2})^{3/2}} = \frac{0{,}936}{(1{,}09)^{1/2}\ (1{,}055)^{3/2}} = 0{,}829$$

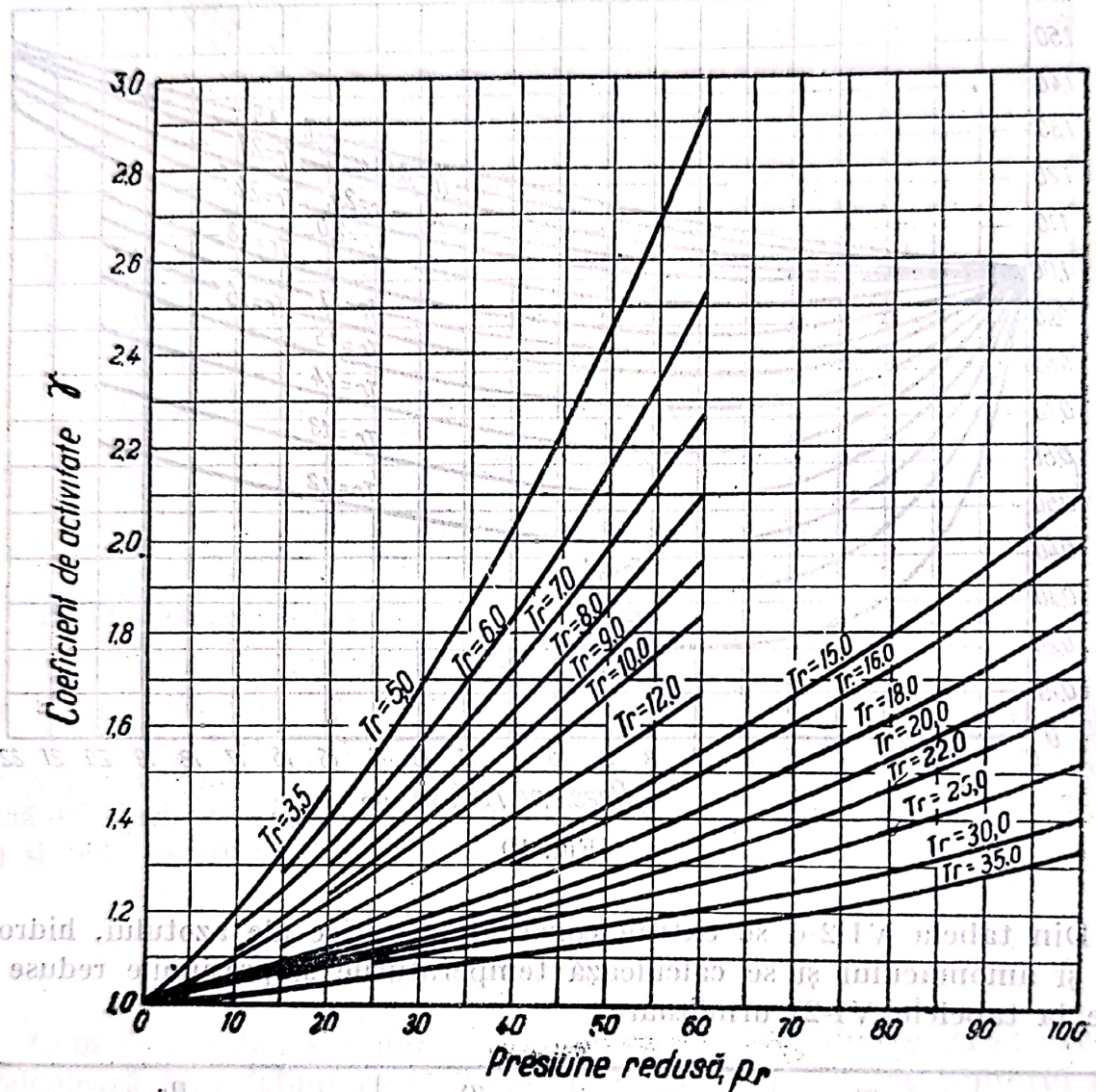


Fig. 11

iar, din ecuația (85):

$$K_p = \frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{0{,}00398}{0{,}829} = 0{,}00480.$$

Pentru calculul după metoda *b* de mai sus, se extrag din diagrame (fig. 9 și 10) pentru T_r și pr corespunzând cu 773 °K și 300 atm, valorile:

$$\gamma_{N_2} = 1{,}15\,; \quad \gamma_{H_2} = 1{,}06\,; \quad \gamma_{NH_3} = 0{,}95,$$

de unde :

$$K_\gamma = 0{,}812 \text{ și } K_p = 0{,}00490.$$

In mod asemănător se găsesc pentru 773 °K și 1000 atm :

după metoda a : $K_\gamma = 0{,}535$ și $K_p = 0{,}00744$
după metoda b : $K_\gamma = 0{,}529$ și $K_p = 0{,}00752$.

După cum se observă constantele K_p calculate prin aceste metode, care țin seama de abaterile dela legea gazelor ideale, sunt mai mari decât cele obținute fără aceste corecțiuni (exemplul de calcul 23) ; firește și randamentul în NH_3 este mai mare (pentru 773° și 300 atm : 25,7 volume %, în loc de 23,0 volume %).

Constantele K_γ, calculate pe această cale coincid cu cele determinate experimental până la circa 600 atm. La această presiune valorile determinate sunt sensibil mai mici decât cele calculate (la 1000 atm, $K_\gamma = 0{,}387$ experimental) iar valorile K_p sunt în consecință mai mari. Aceste abateri de un tip nou se datoresc faptului că la asemenea presiuni mari, soluția celor trei componente nu mai este ideală (volumul ei nu mai coincide cu suma volumelor componentelor) și deci ecuațiile (46) și (86) nu mai sunt exact valabile. Cum legea soluțiilor ideale se aplică destul de exact hidrogenului și azotului până la 1000 atm și chiar peste această presiune, abaterile se datoresc numai amoniacului prezent în concentrație mare.

VI-13. CONDUCTIBILITATE CALORICĂ. DIFUZIVITATE TERMICĂ

VI-13-a. Coeficienți de conductibilitate calorică

Dacă prin Q se notează fluxul de căldură care trece perpendicular prin secțiunea S și prin $\frac{dt}{dl}$ se înseamnă gradientul de temperatură în acea direcție, atunci:

$$Q = \lambda S \frac{dt}{dl},$$

în care λ este *coeficientul de conductibilitate* al substanței.

Dacă se măsoară Q în cal/s, S în cm², l în cm și t în °C, atunci λ se exprimă în $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$. Unitatea tehnică pentru λ este $kcal \cdot m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot grad^{-1}$ (pentru convertirea acestor unități v. tabela X-4). λ are valori mari pentru metale pure și crește cu scăderea temperaturii. Pentru gaze, λ are valori scăzute.

VI-13-a$_1$. Substanțe solide. Metale

Coeficienți de conductibilitate calorică, λ, în $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$

Metal	Temperatură, în °C									
	—190	—100	0	20	100	200	300	500	800	1000
Litiu	0,21	0,19	0,16	0,15	0,17	—	—	—	—	—
Sodiu	0,37	(0,37)	0,33	(0,30)	0,20	(0,19)	0,18	—	—	—
Potasiu	—	—	0,23	0,23	0,36	—	—	—	—	—
Beriliu (99,5 %)	0,23	0,30	0,38	0,43	0,45	0,51	—	—	—	—
Magneziu	0,45	0,43	0,41	—	0,40	0,39	—	—	—	—
Aluminiu (99,75 %)	0,61	—	0,55	—	0,54	0,55	0,53	0,50	0,30	—
„ (99 %)	—	0,50	0,50	0,50	0,52	0,54	0,53	—	—	—
Tantal	—	—	0,13	0,13	0,18	—	—	—	—	0,15
Molibden (99,84 %)	0,45	0,35	0,34	0,33	0,33	—	—	—	—	0,236
Wolfram	0,52	(0,45)	0,40	(0,39)	0,37	(0,35)	0,33	—	0,28	0,29
Mangan	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—
Fer, Armco (99,92 %)	0,4	—	0,21	0,17	0,16	0,15	0,13	0,10	—	—
Cobalt	—	—	—	0,17	—	—	—	—	—	—
Nichel (99,94 %)	0,30	0,23	0,21	—	0,20	0,18	0,15	0,14	0,11	—
„ (97...99 %)	—	0,13	0,14	—	0,14	0,13	—	—	—	—
Rodiu (pur)	0,51	—	0,21	0,20	0,19	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a_1 (continuare)

Metal	Temperatură în °C									
	—190	—100	0	20	100	200	300	500	800	1000
Paladiu (f. pur)	0,18	—	0,16	0,14	0,14	—	—	—	—	—
Iridiu	—	—	0,14	0,14	0,14	—	—	—	—	—
Platină (f. pură)	0,19	0,17	0,17	0,17	0,17	—	0,18	0,19	0,21	0,21
Cupru (electrolitic)	1,3	1,1	0,94	0,94	0,94	—	0,91	0,90	0,88	—
„ (99,9 %)	—	0,97	0,92	—	0,91	0,89	—	0,86	—	—
Cupru comercial	—	—	—	0,89	—	—	—	—	—	—
Argint (f. pur)	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	—	0,97	—	—	—
„ (99,98 %)	1,0	—	1,0	1,0	0,99	—	—	—	—	—
„ (99,9 %)	0,99	1,0	0,95	0,96	0,93	—	0,87	0,87	—	—
Aur (99,999 %)	0,80	0,76	0,75	0,74	0,74	0,74	0,73	—	—	—
Zinc (pur)	0,32	0,30	0,30	0,29	0,25	—	0,24	—	—	—
Cadmiu	0,26	0,24	0,23	—	0,22	0,22	0,21	—	—	—
Mercur (pur)	0,08	0,07	0,02	0,02	0,02	0,03	—	—	—	—
Taliu (pur)	0,15	0,13	0,12	—	0,10	—	—	—	—	—
Staniu (pur)	0,20	0,18	0,16	0,16	0,15	0,14	0,08	0,08	—	—
Plumb (f. pur)	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	—	0,08	0,04	—	—
Bismut (pur)	0,06	0,03	0,02	—	0,02	0,02	—	—	—	—
Antimoniu	0,11	0,63	0,55	0,52	0,52	—	0,51	0,44	—	—

VI-13-a_2. Substanțe solide. Aliaje

Coeficienți de conductibilitate calorică, λ, în cal · cm^{-1} · s^{-1} · $grad^{-1}$.

Metal	Compoziție, în %	Coeficient de cond. în cal · cm^{-1} · s^{-1} · $grad^{-1}$					
		—100°	0°	20°	100°	200°	400°
Magneziu-aluminiu	2½ Al, rest Mg	—	—	0,212	—	—	—
	4,2 Al, rest Mg	—	—	0,165	—	—	—
	6,2 Al, rest Mg	—	—	0,133	—	—	—
	8,2 Al, rest Mg	—	—	0,122	—	—	—
	10,3 Al, rest Mg	—	—	0,108	—	—	—
	12,2 Al, rest Mg	—	—	0,092	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a_2 (continuare)

Metal	Compoziție, în %	Coeficient de cond. în cal·cm^{-1}·s^{-1} grad^{-1}					
		—100°	0°	20°	100°	200°	400°
Electron	93,5 Mg, 0,5 Cu, 4 Zn, 2 % Al	—	—	0,278	—	—	—
Magneziu-mangan	2 Mn	—	0,281	—	—	—	—
Magneziu-cupru	93,7 Mg, 6,3 Cu	—	—	0,314	—	—	—
Magneziu-aluminiu-siliciu	92 Mg, 8 Cu	0,256	0,297	0,3	0,31	0,316	—
	6 Al, 2 Si, rest Mg	—	0,164	—	0,188	—	—
	8 Al, 2 Si, rest Mg	—	0,145	—	0,172	—	—
	10 Al, 2 Si, rest Mg	0,097	0,133	0,139	0,164	0,18	—
	12 Al, 2 Si, rest Mg	—	0,128	—	0,158	—	—
Aliaje de aluminiu	96 Al, 1,8 Cu, 0,9 Fe, 0,9 Cr, 0,4 Si	—	—	0,25	—	—	—
Aluminiu-magneziu	92 Al, 8 Mg	0,119	0,139	0,147	0,167	0,189	—
Aliaj Al-Cu	92 Al, 8 Cu	0,261	0,305	0,313	0,34	0,363	—
Duraluminiu	3...5 Cu, 94...96 Al, 0,5 Mg	0,30	0,38	0,393	0,432	0,462	—
Aliaj de pistoane, turnat	91,5 Al, 1,5 Mg, 4,6 Cu, 1,8 Ni	—	0,342	0,344	0,36	0,378	—
	84 Al, 12 Si, 1,2 Cu, 1 Ni	—	0,322	0,322	0,327	0,342	—
Aliaj Al-Zn-Cu	88 Al, 10 Zn, 2 Cu	—	0,34	0,347	0,369	—	—
Silumin	86...89 Al, 11...14 Si	—	0,38	0,385	0,407	—	—
Aluminiu-siliciu, alusil	80 Al, 20 Si	0,338	0,378	0,383	0,402	0,417	—
Lautal	95 Al, 4,5...5,5 Cu, 0,3 Si	—	—	0,33	—	—	—
Silumin	11...14 Si, 4 Cu, 2 Ni, 1,5 Mg	—	0,388	0,065	0,409	—	—
	86...89 Al, 11...14 Si	—	0,379	0,385	0,407	—	—
Fer forjat		—	0,14	—	0,14	—	—
Oțel	99,2 Fe, 0,2 C	—	—	—	0,11	—	—
Oțel Bessemer	0,52 C, 0,34 Si, rest Fe	—	—	0,096	—	—	—
Fontă	3,5 C, 1,0 Si, 1 Ni, rest Fe	—	—	—	—	0,11	—
Oțel cu crom	0,8 Cr, 0,2 C, rest Fe	—	—	—	0,094	0,089	0,075
Oțel cu crom, inoxidabil	14 Cr, 0,3 C, rest Fe	—	—	0,058	0,0595	0,061	0,061
	15 Cr, 0,1 C, rest Fe	—	—	0,061	0,061	0,061	0,061
	16 Cr, 0,9 C, rest Fe	—	—	—	0,057	0,055	0,055
Oțel cu crom, termorezistent	26 Cr, 0,1 C, rest Fe	—	—	0,047	0,05	0,053	0,055
Oțel cu crom	5 Cr, 0,5 Mn, 0,1 C, rest Fe.	—	—	0,089	0,087	0,086	0,086

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a_2 (continuare)

Metal	Compoziţie, în %	Coeficient de cond. în cal cm^{-1} s^{-1} grad^{-1}					
		—100°	0°	20°	100°	200°	400°
Oţel crom-aluminiu	17,11 Cr, 1,55 Al, 1,10 C, 0,47 Si, 0,35 Ni, 0,30 Mn, rest Fe	—	—	—	0,0423	—	—
Oţel cu mangan	1,6 Mn, 0,5 C, rest Fe	—	—	0,097	0,097	0,093	0,086
	1,65 Mn, 0,51 C, 0,24 Si, 0,1 Ni, rest Fe	—	—	—	0,096	—	—
	2 Mn, rest Fe	—	—	0,078	—	—	—
	5 Mn, rest Fe	—	—	0,044	—	—	—
Oţel cu cobalt	5...10 Co, rest Fe	—	—	0,097	—	—	—
Oţel cu wolfram	1 W, 0,6 Cr, 0,3 C, rest Fe	—	—	0,094	0,091	0,0886	0,083
Crom-nichel	90 Ni, 10 Cr	—	0,0407	0,0416	0,0452	0,0498	0,0587
	80 Ni, 20 Cr	—	0,0291	0,0299	0,0330	0,0372	0,0452
Fer-nichel	80 Ni, 20 Fe	—	—	0,0776	—	—	—
Oţel cu nichel	36 Ni, 0,8 Mn	—	—	0,029	—	—	—
Invar	35 Ni, 65 Fe	—	—	0,0263	—	—	—
Fer-nichel	95 Fe, 5 Ni	—	—	0,083	—	—	—
Fer-crom-nichel	70 Ni, 12 Fe, 18 Cr	—	—	0,0272	—	—	—
Fer-crom-nichel (Cekas)	61 Ni, 23 Fe, 16 Cr	—	0,0283	0,0288	0,0316	0,0350	0,0416
Fer-crom-nichel	61 Ni, 20 Fe, 15 Cr, 4 Mn	—	—	0,0277	0,0283	0,0291	0,03
Crom-nichel, termorezistent	13 Ni, 15 Cr, 2 W, 0,5 C, rest Fe	—	—	0,0277	0,0277	0,0277	0,0298
Crom-nichel 18/8, inoxidabil	8 Ni, 17...19 Cr, 0,1...0,2 C, rest Fe	—	—	0,0346	0,0375	0,0402	0,0472
Crom-nichel	3,5 Ni, 0,8 Cr, 0,4 C, rest Fe	—	—	0,0831	0,086	0,0886	0,0886
Oţel cu nichel	1,4 Ni, 0,5 Cr, 0,3 C, rest Fe	—	—	0,108	0,1055	0,101	0,093
Chromel 502	56 Fe, 34 Ni, 10 Cr	—	—	—	0,0320	—	—
Chromel C	60 Ni, 23 Fe, 16 Cr	—	—	—	0,0316	—	—
Chromel P	90 Ni, 10 Cr	—	—	—	0,045	—	—
Oţel V1M		—	—	0,050	—	—	—
Oţel V2M		—	—	0,0361	—	—	—
Oţel cu nichel	30 Ni, 1 Mn, 0,25 C, rest Fe	—	—	0,0289	0,0324	—	—
Oţel nichel-mangan	3 Ni, 12 Mn, 0,75 C, rest Fe.	—	—	0,0333	0,0353	0,0389	0,0443

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a₂ (continuare)

Metal	Compoziție, în %	Coeficient de cond. în $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$					
		—100°	0°	20°	100°	200°	400°
Crom-nichel, termorezistent	27 Ni, 15 Cr, 3 W, 0,5 C, rest Fe	—	—	0,0269	0,0305	0,0333	0,0402
Platină-rodiu	90 Pt, 10 Rh	—	0,0722	—	0,0723	—	—
Platină-iridiu	90 Pt, 10 Ir	—	0,0738	—	0,075	—	—
Bronz de aluminiu	95 Cu, 5 Al	—	—	0,197	—	—	—
Cupru-mangan	70 Cu, 30 Mn	—	—	0,0305	—	—	—
Cupru-nichel	90 Cu, 10 Ni	—	—	0,139	0,18	—	—
	80 Cu, 20 Ni	—	—	0,084	0,097	—	—
Constantan	60 Cu, 40 Ni	0,0498	0,053	0,054	0,061	—	—
Cupru-nichel	40 Cu, 60 Ni	—	—	0,0527	0,061	—	—
	18 Cu, 82 Ni	—	—	0,061	0,061	—	—
Monel-metal	29 Cu, 67 Ni, 2 Fe	—	—	0,0527	0,0582	0,0656	0,0803
Manganin	84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	0,039	0,050	0,0522	0,063	—	—
Aur-cupru	88 Au, 12 Cu	—	0,133	—	0,161	—	—
	27 Au, 73 Cu	—	0,216	—	0,272	—	—
Alamă	38,5 Zn, 61,5 Cu	—	—	0,189	0,211	—	—
	33 Zn, 67 Cu	—	—	0,261	0,3	—	—
	30 Zn, 70 Cu	0,211	—	0,261	0,35	0,342	0,353
Platinoid	22 Zn, 62 Cu, 15 Ni	0,0457	—	0,0595	0,0748	0,0915	0,116
Bronz	25 Sn, 75 Cu	—	—	0,061	—	—	—
	10 Sn, 90 Cu	—	—	0,10	—	—	—
Bronz fosforos	12,4 Sn, 87,2 Cu, 0,4 P	—	—	0,086	—	—	—
	8 Sn, 91,7 Cu, 0,3 P	—	—	0,108	0,125	0,147	—
Bronz	10 Sn, 2 Zn, 88 Cu	—	—	0,114	—	—	—
Bronz roșu	6,4 Sn, 7 Zn, 86 Cu	—	—	0,144	0,169	—	—
Bronz fosforos	10 Sn, 2 Zn, 87,8 Cu, 0,2 P	—	—	0,10	—	—	—
	8 Sn, 91,7 Cu, 0,3 P	—	—	0,108	0,125	0,147	—
	5 Sn, 2 Zn, 92,8 Cu, 0,15 P	—	—	0,189	—	—	—
Aliaj de cupru	87,8 Cu, 11,3 Sn, 0,4 Pb 0,2 Fe	—	—	—	0,135	0,145	—
Bronz	6 Sn, 9 Zn, 84 Cu, 1 Pb	—	—	0,14	—	—	—
Aliajul-Rose	50 Bi, 25 Pb, 25 Sn	—	—	0,0388	—	—	—
Aliajul-Wood	48 Bi, 26 Pb, 13, Sn, 13 Cd	—	—	0,0305	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a_3. Substanţe solide. Nemetale. Minerale

Coeficienţi de conductibilitate calorică, λ, în $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$

Formulă	Denumire	Stare	Temperatură, în °C			
			—78	0	25	100
H_2O	Ghiaţă	preparată din apă distilată	0,0075	0,0053	—	—
S	Sulf	rombic-cristalin	0,00103	0,00070	—	—
		plastic	0,000433	0,000470	—	—
C	Grafit-Acheson	cristalin	(0,42)	(0,42)	(0,41)	(0,40)
CO_2	Bioxid de carbon	pur, cristal	0,00074	—	—	—
C_6H_6	Benzen	pur, cristal	0,00107	0,00067	—	—
$C_{10}H_8$	Naftalină	cristalină	0,00122	0,00090	0,0082	—
$C_2H_2O_4$	Acid oxalic	anhidru, cristalin	0,00298	0,00217	—	—
$C_4H_6O_6$	Acid tartric	cristalizat din slţie	—	0,0055	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Zaharoză	cristal	0,00188	0,00139	—	—
CH_4ON_2	Uree	cristalină	—	—	0,191	—
SiO_2	Cuarţ	monocristal ∥ cu axa	0,0467	0,0325	0,030	—
SiC	Carborund	cristalizat	0,203	0,170	0,161	0,139
NaF	Fluorură de sodiu	presat	—	0,0252	0,022	—
NaCl	Clorură de sodiu	cristalizat din slţie	0,033	0,0228	(0,0205)	(0,016)
NaBr	Bromură de sodiu	pur, presat	—	0,0057	—	—
KF	Fluorură de potasiu	pur, presat	—	0,0169	—	—
KCl	Clorură de potasiu	crist. din topitură	0,0342	0,0227	(0,020)	(0,0156)
KBr	Bromură de potasiu		—	0,0087	—	—
KJ	Iodură de potasiu	presat	(0,0110)	0,00731	(0,0065)	(0,0050)
KNO_3	Nitrat de potasiu	presat	—	0,00499	—	—
RbCl	Clorură de rubidiu	presat	—	0,00473	—	—
RbBr	Bromură de rubidiu	presat	—	0,0090	—	—
RbJ	Iodură de rubidiu	presat	—	0,00774	—	—
NH_4Cl	Clorură de amoniu	presat	—	0,00582	—	—
NH_4Br	Bromură de amoniu	presat	—	0,00567	—	—
MgO	Periclaz	cristalin	0,093	0,083	0,080	0,070
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sare amară	cristalizat din slţie	—	0,00576	—	—
CaF_2	Fluorură de calciu	cristalin	0,0360	0,0246	0,0232	0,0191

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a₃ (continuare)

Formulă	Denumire	Stare	Temperatură, în °C			
			—78	0	25	190
$CaSO_4$	Anhidrită		—	0,0123	—	—
$CaCO_3$	Spat de Islanda	crist. ⊥ pe axa	0,0137	0,0102	0,0098	0,0085
Al_2SiO_5	Andaluzită	mineral	—	0,0262	—	—
$AlKSi_3O_8$	Feldspat	mineral	—	0,00995	(0,0103)	—
$Al_3KH_2Si_3O_{12}(?)$	Mică	mineral	—	—	0,001	—
$Al_3KH_2Si_3O_{12}$	Muscovită	mineral	—	—	—	0,001
$Al_2Be_3(SiO_2)_6$	Beril	mineral	—	0,0200	(0,020)	—
$Cr_2O_7K_2$	Bicromat de potasiu	crist. ⊥ pe axa	—	0,0049	(0,0050)	—
$CrK(SO_4)_2\ 12H_2O$	Alaun de crom și potasiu	cristalizat din sîție	—	0,0044	(0,0046)	—
FeS_2	Pirită		—	0,0906	(0,086)	—
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Sulfat de cupru	cristalizat din sîție	—	0,00539	(0,0052)	—
AgCl	Clorură de argint	monocristal?	—	0,0026	—	—
AgBr	Bromură de argint	monocristal?	—	0,0029	—	—
ZnS	Blendă	mineral	0,083	0,0634	(0,059)	(0,049)
$HgCl_2$	Sublimat	presat	—	0,0025	(0,0023)	—
TlCl	Clorură de taliu	monocristal?	—	0,0023	—	—
TlBr	Bromură de taliu	monocristal?	—	0,0019	—	—

VI-13-a₄. Substanțe solide. Materiale refractare

Coeficienți de conductibilitate calorică, λ, în $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$ ai unor substanțe anorganice, la temperaturi între 0° și 1100 °C

Substanță	Formulă	0 °C	100 °C	200 °C	500 °C	700 °C	1100 °C
Carborund	SiC	0,170	0,139	—	0,062	0,062	0,044
Cuarț topit	SiO_2	0,0028	0,0032	—	—	—	—
Grafit	C	—	0,371*)	—	0,225	—	—
Grafit-Acheson	C	—	—	—	0,217	0,178	—
Mullit	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	0,0145	0,0118	—	0,0073	0,0063	0,0049
Periclaz	MgO	0,083	0,070	—	0,032	0,023	0,014
Sticlă de cuarț	SiO_2	—	0,0033	0,0035	0,0046	0,0060	—

*) La 79 °C.

Scanned with OKEN Scanner

VI-13-a_5. Substanţe solide. Diverse materiale izolante

Coeficienţi de conductibilitate calorică, λ, în $kcal \cdot m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot grad^{-1}$ ale diverselor materiale la temperatură normală. Prin litera u se notează umiditatea substanţei exprimată în %.

Denumire	g/cm³	λ kcal m⁻¹ h⁻¹ grad⁻¹
Asbest		
Hârtie de asbest	0,5	0,06
	1,0	0,13
Plăci de asbest	2,0	0,6
Şist de asbest (% ridicat)	1,8	0,15...0,30
Şist de asbest 10...50 % asbest usc.	1,8	0,55...0,45
Şist de asbest, u 30 %	2,1	0,65...0,54
Asbest, u 10 %	2,2	0,70...0,65
Fibre (30 °C)		
Bumbac natural	0,081	0,051
Bumbac tricotat	0,245	0,066
Bumbac ţesut	0,330	0,060
Bumbac vată medic.	0,010	0,035
	0,040	0,031
In, fibre scurte	0,019	0,044
In, fibre neregulate	0,038	0,033
	0,079	0,035
Cânepă, uscată	0,045	0,042
Iută	0,056	0,031
	0,200	0,036
Kapok, fibre subţiri	0,032	0,032
	0,096	0,038
In, ţesut	0,590	0,060
Păr de cal	0,172	0,045
Mătase, pură, netoarsă	0,120	0,027
Mătase pentru pânză	0,300	0,036
Ţesături	—	0,04
Deşeuri de torcătorie	0,100	0,046
Mătase, lânoasă	0,058	0,032
Mătase artificială	0,170	0,042
Lână, pură, naturală	0,090	0,031
Lână, uşor tricotată	0,176	0,034
Lână, ştofă, ţesută	0,380	0,043
Roce		
Bazalt	2,92	1,44
	2,66	1,24
Feldspat	—	2,1
Gabbro	—	2,2
Granit, div. proven.	2,6...2,9	2,5
Gresie calcaroasă	2,0	0,8
Calcar ($CaCO_3$)	2,65...2,7	1,9
Marmură, div. proven.	2,5...2,7	2,4
Calcar oolitic	2,68	2,1
Cuarţit	2,6...3,0	5,2
Gresie, naturală	2,15...2,3	1,4...1,8
Şist, ⊥ pe strat	2,78	1,83
Steatită	2,85	2,8
Cauciuc		
Cauciuc moale, cu		
40 % cauciuc	—	0,204
80 % cauciuc	—	0,135
100 % cauciuc	—	0,11
Burete de cauciuc	0,224	0,047
Ebonită normală	1,2	0,136

Scanned with OKEN Scanner

VII-3. CONDUCTIBILITĂŢI ELECTRICE ALE SOLUŢIILOR

VII-3-a. Conductibilităţi electrice, în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, ale unor soluţii putând fi folosite la etalonarea celulelor de conductibilitate

1. Acid sulfuric de 30 %, cu densitatea 1,223 la 18 °C, se obţine diluând 378 g acid de 97 % la 1 litru.

2. Soluţie de sulfat de magneziu 17,4 %, cu densitatea 1,190 la 18 °C, se obţine prin disolvarea a 552 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ într'un litru de soluţie.

3. Soluţie de clorură de sodiu saturată, densitatea 1,2018 la 18 °C.

4. Soluţie de clorură de potasiu normală, cu densitatea 1,0449 la 18 °C, se obţine disolvând 74,555 g KCl, cântărite în aer, într'un litru de soluţie. Soluţiile de KCl 0,1 *N* şi 0,02 *N* şi 0,01 *N* se obţin prin diluarea soluţiei 1 *N*.

5. Soluţia saturată de gips poate avea valori puţin diferite, după proveniența gipsului.

t°C	H_2SO_4 30 %	$MgSO_4$ 17,4 %	NaCl slţie sat.	KCl 1 *N*	KCl 0,1 *N*	KCl 0,02 *N*	KCl 0,01*N*	Gips slţie sat.
0	0,5184	0,02877	0,1345	0,06541	0,00715	—	0,000776	—
5	0,5792	0,03402	0,1555	0,07414	0,00822	—	0,000896	—
10	0,6408	0,03963	0,1779	0,08319	0,00933	—	0,001020	—
15	0,7028	0,04555	0,2014	0,09254	0,01048	0,002243	0,001147	0,001734
16	0,7151	0,04676	0,2062	0,09443	0,01072	0,002294	0,001173	0,001782
17	0,7275	0,04799	0,2112	0,09633	0,01095	0,002345	0,001199	0,001831
18	0,7398	0,04922	0,2161	0,09824	0,01119	0,002397	0,001225	0,001880
19	0,7522	0,05046	0,2210	0,10016	0,01143	0,002449	0,001251	0,001928
20	0,7645	0,05171	0,2260	0,10209	0,01167	0,002501	0,001278	0,001976
21	0,7768	0,05297	0,2310	0,10402	0,01191	0,002553	0,001305	0,002024
22	0,7890	0,05424	0,2360	0,10594	0,01215	—	0,001332	—
23	0,8013	0,05551	0,2411	0,10789	0,01239	—	0,001359	—
24	0,8135	0,05679	0,2462	0,10984	0,01264	—	0,001386	—
25	0,8257	0,05808	0,2513	0,11180	0,01288	—	0,001413	—
26	0,8378	0,05937	0,2565	0,11377	0,01313	—	0,002819	—
27	0,8499	0,06067	0,2617	0,11574	0,01337	—	0,002873	—
28	0,8620	0,06197	0,2669	—	0,01362	—	0,002927	—
29	0,8740	0,06328	0,2721	—	0,01387	—	0,002981	—
30	0,8860	0,06459	0,2774	—	0,01412	—	0,003036	—

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-b. Conductibilităţi specifice, γ, conductibilităţi echivalente, Λ, ale unor soluţii apoase (la concentraţii mai mari decât circa 0,5 echivalenţi-grame la litru *), la 18 °C (cu excepţia unor indicaţii contrarii) şi coeficienţi de temperatură **) .

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	Λ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
Substanţe anorganice					
HF	1,50	0,77	198	26,2	720
	4,80	2,438	593	24,3	666
	24,5	13,34	2832	21,3	583
HCl***)	5	1,405	3948	281,0	158
	10	2,877	6302	219,1	156
	20	6,034	7615	126,2	154
	30	9,482	6620	69,8	152
	40	13,182	5152	39,1	—
HBr (15 °C)	5	0,637	1908	299,5	152
	10	1,318	3549	269,3	152
	15	2,046	4940	241,5	150
HJ	5	0,405	1332	328,9	157
H_2SO_4***)	5	1,053	2085	198,0	121
	10	2,176	3915	179,9	128
	20	4,655	6527	140,2	145
	40	10,649	6800	63,8	178
	50	14,258	5405	37,9	193
	60	18,375	3726	20,27	213
	80	28,25	1105	3,91	349
	100,14	—	187	—	30
HNO_3***)	6,2	1,017	3123	307,1	147
	12,4	2,108	5418	257,0	142
	31,0	5,873	7819	133,1	139
	49,6	10,376	6341	61,1	157
	62,0	13,640	4964	36,4	157
H_3PO_4 (15 °C)	10	3,228	566	17,54	104
	20	6,824	1129	16,56	114
	40	15,337	2070	13,11	150
	45	17,792	2087	11,73	161
	50	20,39	2073	10,17	174
H_3BO_3	0,776	0,377	0,022	58,35	231
	1,92	0,936	0,11	11,752	143
	2,88	1,409	0,21	14,904	119
	3,612	1,771	0,31	17,504	75
LiOH	1,25	0,527	781	148,2	191
	2,5	1,069	1416	132,5	196

*) La sărurile acide concentraţiile sunt indicate în moli la litru.

**) Coeficientul de temperatură, $\frac{d\gamma}{dt}$, este calculat din variaţia conductibilităţii între 18° şi 26° (excepţie K_2S, Na_2S, KHS, H_3BO_3, între 10° şi 26 °C).

***) v. şi diagramele VII-3-c.

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4} \cdot \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	Λ $cm^2 \cdot V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
LiOH	5	2,194	2396	109,2	203
	7,5	3,371	2999	89,0	221
LiJ	5	0,387	296	76,5	218
	10	0,803	573	71,4	215
	20	1,739	1094	62,9	206
	25	2,266	1346	59,4	202
Li_2SO_4 (15 °C)	5	0,947	400	42,2	236
	10	1,975	610	30,9	239
NaOH (15 °C)*)	5	1,319	1969	149,3	201
	10	2,779	3124	112,4	217
	15	4,381	3463	79,0	249
	20	6,122	3270	53,4	299
	30	10,015	2022	20,18	450
	40	14,400	1164	8,08	648
NaCl	5	0,884	672	76,0	217
	10	1,830	1211	66,2	214
	15	2,843	1642	57,8	212
	20	3,924	1957	49,9	216
	25	5,085	2135	42,0	227
NaJ	5	0,346	298	86,1	221
	10	0,721	581	81,6	215
	20	1,566	1144	73,1	203
	40	3,778	2111	55,9	197
Na_2S	2,02	0,529	612	115,7	206
	5,03	1,359	1321	97,2	213
	9,64	2,736	2017	73,7	226
	14,02	4,163	2359	56,7	247
	16,12	4,873	2243	46,0	268
	18,15	5,647	2184	38,7	295
Na_2SO_4	5	0,735	409	55,6	236
	10	1,536	687	44,7	249
	15	2,411	886	36,7	256
$NaNO_3$	5	0,607	436	71,8	221
	10	1,255	782	62,3	217
	20	2,688	1303	48,5	215
	30	4,329	1606	73,1	220
Na_2CO_3	5	0,991	451	45,5	252
	10	2,082	705	33,9	271
	15	3,277	836	25,51	294
KOH (15 °C)*)	4,2	0,777	1464	188,4	187
	8,4	1,612	2723	168,9	186
	16,8	3,467	4558	131,5	193
	25,2	5,583	5403	96,8	209
	29,4	6,744	5434	80,6	221
	33,6	7,978	5221	65,4	236
	42,0	10,695	4212	39,4	283

*) v. şi diagramele VII-3-c.

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot cm.^{-1}$	Λ $cm.^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
KF*)	5	0,894	652	72,9	213
	10	1,862	1209	64,9	216
	20	4,040	2080	51,5	218
	30	6,554	2561	39,1	227
	40	9,468	2522	26,6	250
KCl*)	5	0,691	690	99,9	201
	10	1,427	1359	95,2	188
	15	2,208	2020	91,5	179
	20	3,039	2677	88,9	168
	21	3,213	2810	87,5	166
$KClO_3$ (15 °C)	5	0,421	367	87,2	211
KBr (15 °C)	5	0,435	465	106,9	206
	10	0,902	928	102,9	194
	20	1,945	1907	98,1	177
	30	3,162	2923	92,4	164
	36	3,990	3507	87,9	154
KJ	5	0,312	338	108,3	205
	10	0,648	680	104,9	200
	20	1,407	1455	103,4	184
	30	2,301	2303	100,1	166
	40	3,366	3168	94,1	151
	55	5,401	4226	78,2	140
K_2S	3,18	0,605	845	139,7	193
	4,98	0,941	1284	136,5	191
	9,93	1,948	2343	120,3	189
	15,06	3,081	3334	108,2	189
	24,64	5,444	4401	80,8	201
	29,97	6,889	4563	66,2	204
	38,08	9,319	4106	44,1	236
	47,26	12,504	2579	20,63	324
KHS	4,09	0,579	535	92,40	219
	7,86	1,138	1039	91,30	207
	15,08	2,274	1928	84,78	191
	33,43	5,780	3749	64,86	178
	51,22	9,381	4003	42,67	189
K_2SO_4	5	0,596	458	76,8	216
	10	1,240	860	69,4	203
$KHSO_4$	5	0,380	821	21,61	85
	10	0,787	1528	19,41	86
	20	1,691	2769	16,37	88
	27	2,400	3419	14,24	93
KNO_3	5	0,509	454	89,2	208
	10	1,051	839	79,8	205
	15	1,626	1186	72,9	202
	20	2,240	1505	67,2	197
	22	2,496	1625	65,1	194

*) v. şi diagramele VII-3-c.

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-b (continuare)

Substanță	Concentrație în		γ	Λ	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{291}$
	%-greut.	echivalenți-grame la litru	$10^{-4}\cdot\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$	
KH_2PO_4	5	0,380	238	62,63	220
	10	0,785	400	50,95	222
	15	1,222	584	26,30	227
K_2CO_3 (15 °C)*)	5	0,736	561	74,2	221
	10	1,579	1038	65,7	212
	20	3,448	1806	52,4	210
	30	5,641	2222	39,4	219
	40	8,198	2168	26,45	246
	50	11,157	1469	13,16	318
$KHCO_3$ (15 °C)	5	0,516	371	71,90	205
	10	1,066	688	64,54	197
KCN (15 °C)	3,25	0,506	527	104,2	207
	6,5	1,029	1026	99,7	193
NH_3 (15 °C)	0,10	0,059	2,51	4,25	246
	1,60	0,933	8,67	0,929	238
	4,01	2,307	10,95	0,475	250
	8,03	4,55	10,38	0,228	262
	16,15	8,87	6,32	0,0713	301
	30,5	16,01	1,93	0,0121	—
NH_4Cl	5	0,948	918	96,8	198
	10	1,923	1776	92,4	186
	15	2,924	2586	88,4	171
	20	3,952	3365	85,0	161
	25	5,003	4025	80,5	154
NH_4J	10	0,735	772	105,1	201
	20	1,573	1599	101,7	192
	50	4,973	4200	84,5	153
$(NH_4)_2SO_4$ (15 °C)	5	0,778	552	71,0	215
	10	1,601	1010	63,1	203
	20	3,377	1779	52,7	193
	30	5,322	2292	43,1	191
NH_4NO_3 (15 °C)	5	0,637	590	92,6	203
	10	1,301	1117	85,9	194
	30	4,233	2841	67,1	168
	50	7,664	3633	47,4	156
$MgCl_2$*)	5	1,094	683	62,4	222
	10	2,281	1128	49,5	220
	20	4,942	1402	28,37	237
	30	8,052	1061	13,18	283
	34	9,434	768	8,14	318
$MgSO_4$ (15 °C)*)	5	0,873	263	30,1	226
	10	1,836	414	22,55	241
	15	2,891	480	16,60	252
	20	4,054	476	11,74	269
	25	5,342	415	7,77	288

*) v. și diagramele VII-3-c.

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	Λ $cm^2 \cdot V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
$Mg(NO_3)_2$	5	0,699	438	62,7	216
	10	1,451	770	53,1	212
	17	2,605	1102	42,3	208
$CaCl_2$*)	5	0,938	643	68,6	213
	10	1,957	1141	58,3	206
	20	4,253	1728	40,6	200
	25	5,545	1781	32,12	204
	30	6,945	1658	23,87	216
	35	8,468	1366	16,13	236
$Ca(NO_3)_2$	6,25	0,799	491	61,5	218
	12,5	1,678	804	47,9	217
	25	3,716	1048	28,2	218
	37,5	6,190	876	14,15	253
	50	9,202	469	5,10	335
$SrCl_2$	5	0,659	483	73,3	214
	10	1,379	886	64,3	208
	15	2,168	1231	56,8	—
	22	3,403	1583	46,5	—
$Sr(NO_3)_2$ (15 °C)	5	0,492	309	62,8	225
	10	1,026	527	51,4	225
	15	1,604	690	43,0	227
	20	2,233	802	35,9	228
	25	2,920	866	29,66	226
	35	4,478	861	19,23	241
$Ba(OH)_2$	1,25	0,148	250	169,4	187
	2,5	0,299	497	160,2	185
$BaCl_2$	5	0,501	389	77,7	214
	10	1,050	733	69,8	206
	24	2,894	1534	53,0	192
$Ba(NO_3)_2$	4,2	0,332	209	63,0	235
	8,4	0,688	352	51,2	245
$AlCl_3$	2,180	0,5	325,0	65,0	—
	4,280	1,0	562	56,2	—
	8,267	2,0	884	44,2	—
	12,001	3,0	1041	34,7	—
	15,512	4,0	1086,4	27,16	—
$ThCl_4$	4,147	0,5	305	61,0	—
	7,964	1,0	540	54,0	—
	14,770	2,0	886	44,3	—
	20,677	3,0	1089	36,3	—
	27,516	4,0	1192	29,8	—
$MnCl_2$ (15 °C)*)	5	0,831	526	63,3	210
	10	1,731	844	48,8	206
	15	2,712	1055	38,9	202
	20	3,784	1134	30,0	206
	25	4,954	1090	22,0	203

*) v. şi diagramele VII-3-c.

VII-3-b (continuare)

Substanță	Concentrație în %-greut.	Concentrație în echivalenți-grame la litru	γ $10^{-4} \cdot \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	Λ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
$MnSO_4$	4,978	0,689	190	27,6	221
	10,443	2,034	372	18,29	216
	25,21	4,257	425	9,98	242
	35,35	6,639	300	4,52	294
$FeCl_3$	2,644	0,5	332	66,5	—
	5,176	1,0	529	52,9	—
	9,949	2,0	752	37,6	—
	14,366	3,0	1405	28,1	—
	18,502	4,0	820	20,5	—
	22,362	5,0	795	15,9	—
	25,984	6,0	744	12,4	—
$FeSO_4$	3,67	0,5	154	30,8	218
	7,10	1	258	25,8	218
	13,36	2	390	19,5	223
	18,97	3	461	15,37	231
$CoCl_2$	2	0,43	233	54,3	—
	10	2,32	890	38,7	—
	15,2	3,71	1179	31,8	—
	24,2	6,61	1258	19,0	—
$NiSO_4$	3,73	0,5	153	30,6	231
	7,20	1	254	25,4	227
	13,46	2	385	19,25	241
	19,01	3	452	15,07	250
$CuCl_2$	1,35	0,20	187	93,6	—
	9	1,45	716	49,3	—
	18,2	3,25	924	31,6	—
	28,75	5,76	897	15,5	—
	35,2	7,62	699	9,2	—
$CuSO_4$ *)	2,5	0,321	109	34,0	213
	5	0,658	189	28,7	216
	10	1,387	320	23,1	218
	15	2,194	421	19,19	231
$Cu(NO_3)_2$ (15 °C)*)	5	0,556	365	65,6	221
	10	1,161	635	54,7	215
	15	1,820	858	47,1	206
	20	2,543	1018	40,0	205
	25	3,325	1089	32,8	216
	35	5,136	1062	20,7	237
$AgNO_3$*)	5	0,307	256	83,4	218
	10	0,641	476	74,3	217
	20	1,407	872	62,0	212
	40	3,477	1565	45,0	205
	60	6,764	2101	31,1	209
$ZnCl_2$	2,5	0,375	276	73,6	213
	5	0,769	483	62,8	192
	10	1,606	727	45,3	165

*) v. și diagramele VII-3-c.

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	Λ $cm^2\cdot V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
$ZnCl_2$	20	3,493	912	26,1	156
	30	5,720	926	16,19	172
	40	8,353	845	10,12	198
	60	15,37	369	2,40	307
$ZnSO_4$	5	0,651	191	29,3	225
	10	1,371	321	23,42	223
	15	2,169	415	19,13	228
	25	4,040	480	11,88	258
	30	5,124	444	8,66	273
$CdCl_2$	1	0,110	55,1	50,1	222
	5	0,571	167	29,2	218
	10	1,194	241	20,2	217
	20	2,626	299	11,39	228
	25	3,450	298	8,64	239
	30	4,365	282	6,47	252
	40	6,508	221	3,40	290
	50	9,185	137	1,49	353
$CdBr_2$	1	0,074	35,7	48,2	232
	5	0,384	109	28,4	226
	10	0,802	164	20,4	232
	20	1,764	236	14,3	239
	30	2,934	273	9,30	258
	35	3,617	277	7,66	270
	40	4,388	271	6,18	281
	43	4,892	261	5,34	288
CdJ_2	1	0,055	21,2	38,5	286
	5	0,285	60,9	21,4	260
	10	0,595	103,9	17,5	248
	20	1,306	186	14,2	240
	30	2,170	254	11,7	244
	40	3,241	303	9,35	253
	45	3,874	314	8,11	259
$CdSO_4$	1	0,097	41,6	42,9	210
	5	0,504	146	29,0	206
	10	1,060	247	23,3	206
	25	3,112	430	13,82	223
	30	3,958	436	11,02	236
	35	4,902	424	8,65	251
	36	5,102	421	8,25	255
$Cd(NO_3)_2$*)	1	0,085	69,4	81,6	226
	5	0,441	289	65,5	221
	10	0,921	513	55,7	215
	20	2,017	827	41,0	212
	25	2,647	919	34,7	213
	30	3,336	956	28,7	214
	35	4,092	948	23,17	220

*) v. si diagramele VII-3-c.

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	Λ $cm^2\cdot V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
$Cd(NO_3)_2$ *)	40	4,922	903	18,35	228
	48	6,497	755	11,62	252
$HgCl_2$	0,229	0,017	0,44	2,59	440
	1,013	0,0754	1,14	1,51	372
	5,08	0,392	4,21	1,07	249
$HgBr_2$	0,223	0,0124	0,16	1,29	380
	0,422	0,0236	0,26	1,10	320
$SnCl_4$	3,176	0,5	1084	216,8	—
	6,202	1,0	1217	121,7	—
	11,865	2,0	1338	66,9	—
	17,067	3,0	1437	47,9	—
	21,874	4,0	1308	32,7	—
$Pb(NO_3)_2$	5	0,316	191	60,4	238
	10	0,661	322	48,7	251
	15	1,039	429	41,4	251
	20	1,455	521	35,8	250
	25	1,916	600	31,3	252
	30	2,422	668	27,6	257
Substanţe organice					
CH_2O_2 (acid formic)	4,94	1,094	55,0	5,03	—
	9,55	2,131	75,6	3,55	—
	20,34	4,650	98,4	2,12	—
	29,83	6,961	103,8	1,491	—
	39,95	9,528	98,4	1,033	—
	50,02	12,189	86,4	0,709	—
	70,06	17,75	52,3	0,294	—
	89,02	23,28	18,7	0,0803	—
	100	26,59	2,8	0,0105	—
$C_2H_4O_2$ (acid acetic*)	0,3	0,050	3,18	6,36	—
	1	0,167	5,84	3,50	—
	5	0,838	12,25	1,464	163
	10	1,688	15,26	0,904	169
	15	2,457	16,19	0,636	174
	20	3,417	16,05	0,470	179
	30	5,194	14,01	0,2698	186
	40	6,994	10,81	0,1546	196
	50	8,829	7,40	0,0838	194
	60	10,66	4,56	0,0428	206
	75	13,36	1,46	0,0109	210
	99,7	17,41	0,0004	$2{,}3\cdot10^{-6}$	—
CH_3COONa (acetat de Na)	5	0,624	295	47,3	251
	10	1,281	481	37,5	259
	20	2,690	651	24,20	293
	30	4,237	600	14,16	350
	32	4,562	569	12,47	371

*) v. şi diagramele VII-3-c.

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	Λ $cm^2 \cdot V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
CH_3COOK (acetat de K)	4,67	0,486	347	71,4	223
	9,33	0,995	625	62,8	219
	28	3,276	1256	38,3	231
	37,33	4,575	1262	27,6	250
	46,67	5,985	1122	18,75	275
	65,33	9,128	479	5,25	409
$C_2H_2O_4$ (acid oxalic)	3,5	0,790	508	64,3	141
	7,0	1,606	783	48,8	143
$C_3H_6O_2$ (acid propionic)	1,00	0,135	4,79	3,549	—
	5,01	0,678	9,25	1,364	—
	10,08	1,375	11,13	0,809	—
	15,05	2,062	10,99	0,533	—
	20,02	2,751	10,42	0,379	—
	30,03	4,152	8,18	0,1970	—
	50,09	6,962	3,77	0,0541	—
	69,99	9,71	0,85	0,0088	—
	90,48	12,39	0,02	$1,6 \cdot 10^{-5}$	—
	100	13,48	0,0007	$5,2 \cdot 10^{-6}$	—
$C_4H_8O_2$ (acid butiric)	1,00	0,114	4,55	3,99	—
	5,02	0,572	8,63	1,51	—
	10,07	1,150	9,86	0,857	—
	15,03	1,720	9,55	0,555	—
	20,01	2,290	8,88	0,388	—
	30,04	3,436	6,94	0,202	—
	50,04	5,70	2,96	0,0519	—
	70,01	7,92	0,56	0,0071	—
	89,97	10,02	0,015	0,00015	—
	100	10,96	0,0006	$5,5 \cdot 10^{-6}$	—
$C_4H_6O_6$ (acid tartric) (15 °C)	5	0,681	59,9	8,80	185
	10	1,393	81,3	5,84	189
	20	2,919	99,5	3,41	186
	25,0	3,736	100,0	2,677	—
	30	4,592	96,4	2,099	199
	40	6,432	78,5	1,221	222
	50	8,445	53,2	0,630	264
$C_2H_3O_2Cl$ (acid monoclor-acetic) (25 °C)	1,017	0,1084	46,51	42,90	—
	5,148	0,5566	106,6	19,15	—
	10,23	1,127	141,0	12,51	—
	16,26	1,830	164,7	9,00	—
	19,7	2,223	168,4	7,58	—
	21,09	2,415	167,9	6,95	—
	35,03	4,215	142,0	3,37	—
	52,68	6,761	79,5	1,18	—
	64,48	8,64	40,2	0,465	—
	73,84	10,23	18,1	1,177	—
	85,94	12,45	4,06	0,033	—

VII-3-b (continuare)

Substanţă	Concentraţie în %-greut.	Concentraţie în echivalenţi-grame la litru	γ $10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	Λ $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$	$\frac{1}{\gamma_{18}}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{22}$
$C_2H_2O_2Cl_2$ (acid di-clor-acetic) (25 °C)	1,299	0,1016	210,9	207,5	—
	5,381	0,4287	537,3	125,3	—
	10,38	0,8454	751,2	88,85	—
	16,01	1,3345	875,1	65,58	—
	23,33	2,007	894,3	44,56	—
	38,22	3,512	739,0	21,04	—
	55,77	5,545	391,0	7,051	—
	70,22	7,465	133,1	1,783	—
	86,42	9,918	10,94	1,103	—
	95,15	11,35	0,47	0,00414	—
	97,07	11,68	0,096	0,00082	—
$C_2HO_2Cl_3$ (acid tri-clor-acetic) (25 °C)	1,922	0,1190	375,1	315,2	—
	5,64	0,3561	1035	290,6	—
	10,05	0,648	1650	254,6	—
	20,32	1,380	2450	177,5	—
	26,87	1,887	2497	132,3	—
	27,80	1,962	2500	127,4	—
	31,99	2,303	2490	108,1	—
	35,96	2,640	2445	92,6	—
	52,22	4,154	1609	38,73	—
	66,45	5,690	734	13,04	—
	81,91	7,617	104,0	1,36	—
	90,18	8,754	8,22	0,0939	—
	94,34	9,357	0,60	0,00641	—

VII-3-c. Conductibilităţi specifice, γ, ale unor soluţii apoase, în funcţie de concentraţie, în $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, la 18 °C

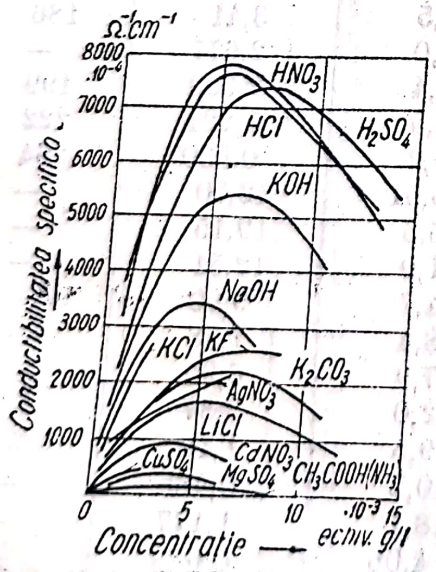


Fig. 1

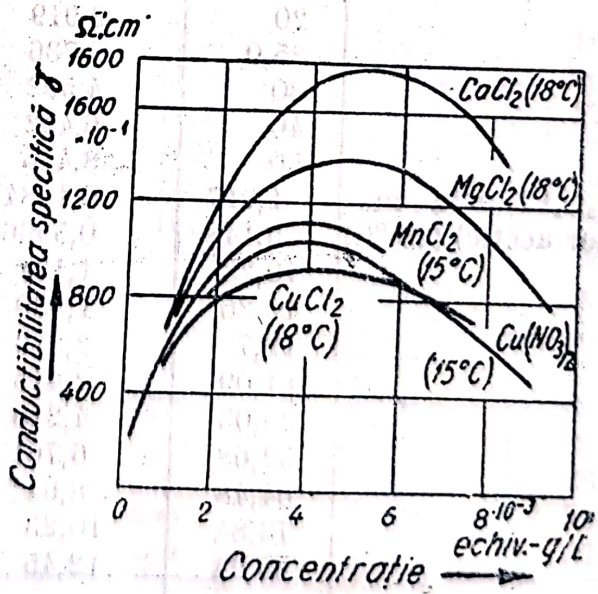


Fig. 2

VII-3-d. Conductibilităţi echivalente, Λ, în $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, ale unor soluţii apoase, la concentraţii mici

Substanţă	t °C	Concentraţie în echivalenţi-grame/litru								
		0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	1
Combinaţii anorganice										
HF	25	—	—	—	—	—	—	30,1	—	—
HCl	25	—	—	—	—	—	—	366	—	—
$HClO_3$	25	—	402	—	—	—	—	364	—	—
$HClO_4$	25	—	407	—	—	—	—	372	—	—
HBr	25	—	405	—	—	—	—	377	—	—
HJ	25	—	404	—	—	—	—	376	—	—
HJO_3	25	—	377	—	—	—	—	229	—	—
HJO_4	25	—	387	—	—	—	—	108	—	—
HSCN	25	—	—	—	—	—	—	359	—	—
$\frac{1}{2}H_2SiF_6$	25	—	—	—	—	—	—	141,5	—	—
LiCl	18	97,2	96,5	93,9	92,1	86,1	82,4	—	70,7	63,4
$\frac{1}{2}Li_2SO_4$	18	97,9	96,4	—	86,9	74,7	68,2	—	50,5	41,4
$LiNO_3$	25	—	—	—	103,1	94,8	90,6	—	—	—
NaCl	0	—	67,2	63,3	61,7	58,2	56,3	—	50,8	47,4
	18	107,2	106,5	103,8	102,0	95,7	92,0	—	80,9	74,3
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	0	—	65,3	61	58,7	51,2	47,0	—	—	—
	18	108,3	106,7	100,8	96,8	83,9	78,4	—	59,7	50,8
$NaNO_3$	0	65,1	64,6	61,9	60,4	55,9	53,4	—	48,0	46,5
	18	103,5	102,9	100,1	98,2	91,4	87,2	—	74,1	65,9
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	18	—	(112)	102,5	96,2	80,3	72,9	—	54,5	45,5
$\frac{1}{2}Na_2SiO_3$	18	—	144	139	136	124	116	—	88	72
KCl	0	80,9	80,4	78,6	77,4	73,7	71,7	—	67,2	65,6
	18	128,1	127,3	124,4	122,4	115,8	112	—	102,4	98,3
$KClO_3$	18	117,7	116,9	113,6	111,6	103,7	99,2	—	85,3	—
KJ	18	129,0	128,2	125,3	123,4	117,3	114,0	—	106,2	103,6
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	18	128,5	126,9	120,3	115,8	101,9	94,9	—	78,5	71,6
KNO_3	0	77,8	77,1	74,6	73,1	68,0	65,1	—	56,5	52,1
	18	124,4	123,6	120,5	118,2	109,9	104,8	—	89,2	80,5
$\frac{1}{2}K_2CO_3$	18	—	(133)	121,6	115,5	100,7	94,1	—	77,8	70,7
NH_4OH	25	—	39,4	—	—	—	—	2,24	—	—
NH_4Cl	18	128,1	127,3	124,2	122,1	115,2	110,7	—	101,4	97,0
$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	25	—	—	—	—	—	—	95,7	—	—
NH_4NO_3	25	—	143,3	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}MgCl_2$	18	107,7	106,4	101,3	98,1	88,5	83,4	—	69,6	61,5
	25	—	127,4	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}MgSO_4$	18	104,2	99,8	84,5	76,2	56,9	49,7	—	35,4	28,9
	25	—	116,9	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Mg(NO_3)_2$	18	—	102,6	97,7	94,7	85,3	80,5	—	—	—
	25	—	125,6	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}CaCl_2$	18	113,3	112,0	106,7	103,4	93,3	88,2	—	74,9	67,5
$\frac{1}{2}CaSO_4$	18	109,3	104,3	86,3	77,4	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-d (continuare)

Substanţă	t °C	Concentraţie în echivalenţi-grame/litru								
		0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	1
$\frac{1}{2}Ca(NO_3)_2$	18	109,9	108,5	103,0	99,5	88,4	82,5	—	65,7	55,9
	25	—	129,5	—	—	—	—	83,8	—	—
$\frac{1}{2}SrCl_2$	18	116,0	114,5	108,9	105,4	94,4	90,2	—	75,7	68,5
$\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	25	—	—	—	—	—	—	186	—	—
$\frac{1}{2}BaCl_2$	18	117,0	115,6	—	106,7	96,0	90,8	—	77,3	70,1
$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	0	—	70	66	63,2	53,9	48,6	—	—	—
	18	133,3	111,7	105,3	101,0	86,8	78,9	—	56,6	—
$\frac{1}{3}AlCl_3$	25	—	138,0	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{6}Al_2(SO_4)_3$	25	—	107,2	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{3}YCl_3$	25	—	123,4	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{3}LaCl_3$	25	—	131,5	—	—	—	—	—	—	—
$HMnO_4$	25	—	401	—	—	—	—	354	—	—
$\frac{1}{2}MnCl_2$	25	—	—	—	—	—	—	83,5	—	—
$\frac{1}{2}CoCl_2$	25	—	—	—	—	—	—	86,0	—	—
$\frac{1}{2}NiCl_2$	25	—	—	—	—	—	—	87,8	—	—
$\frac{1}{2}NiSO_4$	18	101	96,3	79,5	70,8	51,0	43,8	—	30,4	25,1
$\frac{1}{2}CuCl_2$	25	—	—	—	—	—	—	—	84,4	—
$\frac{1}{2}CuSO_4$	18	103,5	98,5	81,0	71,7	51,2	43,9	—	30,8	25,8
$\frac{1}{2}Cu(NO_3)_2$	25	—	122,5	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Ag_2SO_4$	—	—	116,3	108,4	102,9	—	—	—	—	—
$AgNO_3$	0	70,7	70,2	68,4	67,1	61,8	57,6	—	47,9	44,5
	18	113,9	113,2	110,0	107,8	99,5	94,3	—	77,8	67,8
$\frac{1}{2}ZnCl_2$	18	108	107	101	98	87	82	—	65	55
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	18	103,5	98,4	82,1	73,2	53,0	45,6	—	32,3	26,6
$\frac{1}{2}CdJ_2$	18	—	—	76,7	65,6	40,1	31,0	—	18,3	15,4
$\frac{1}{2}CdSO_4$	18	—	97,7	79,7	70,3	49,6	42,2	—	28,7	23,6
$\frac{1}{2}Cd(NO_3)_2$	18	—	—	100	96	86,4	80,8	—	63,9	54,3
$TlOH$	25	—	—	—	—	—	—	182	—	—
$\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$	25	—	135,5	—	—	—	—	—	—	—
Combinaţii organice										
CH_3COOH	18	—	41	—	14,3	—	4,60	—	—	1,32
CH_3COONa	18	(75,8)	(75,2)	(72,4)	70,2	64,2	61,1	—	49,4	41,2
CH_3COOK	18	98,9	98,3	95,7	94,0	87,7	83,8	—	71,6	63,4
$\frac{1}{2}(CH_3COO)_2Ca$	18	80,7	79,6	75,0	71,9	60,3	54,0	—	36,3	26,3
$\frac{1}{2}(CH_3COO)_2Ba$	18	86,1	85,0	80,4	77,1	65,7	60,2	—	43,8	34,3
$\frac{1}{2}(COOK)_2$	18	123,8	122,4	116,7	112,8	100,8	94,9	—	80,4	73,6

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-c. Conductibilități echivalente (mobilități) ale ionilor

VII-3-c_1. Conductibilități echivalente (mobilități) ale ionilor, în $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, în soluții apoase de diferite concentrații, la 18 °C

Ioni	$(\alpha_{18})_\infty$	Diluție ∞	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
			Echivalenți-grame/litru									
H^+	0,0154	315	315	314	312	311	310	309	307	304	301	294
Li^+	0,0265	33,4	33,2	33,0	32,8	32,5	32,1	31,5	30,8	30,0	28,8	27,5
Na^+	0,0244	43,5	43,2	43,0	42,8	42,4	42,0	41,3	40,5	39,5	37,9	36,4
K^+	0,0217	64,6	64,1	64,0	63,7	63,3	62,8	61,8	60,7	59,5	57,2	55,1
Rb^+	0,0214	64,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs^+	0,0212	68	67,4	67,2	66,9	66,6	66,0	64,9	63,7	62	60	58
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	0,0256	45	44,5	44	43	42	41	39	37	34	31	28
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	0,0247	51	50,4	49,9	49,0	48,0	46,6	44,2	41,9	39,2	35,2	32,0
$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	0,0247	51	50,4	49,4	49,0	47,9	46,5	43,9	41	39	—	—
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	0,0239	55	54,0	53,5	52,6	51,4	49,7	46,6	44	41	—	—
Ag^+	0,0229	54,4	53,7	53,4	53,1	52,8	52,2	51,3	50,2	49	46	44
Tl^+	0,0215	66,0	65,3	65,2	64,8	64,2	63,4	61,7	60	58	54	50
OH^-	0,0180	174	172	172	171	171	170	168	167	165	161	157
F^-	0,0238	46,6	46,2	46,1	45,8	45,5	45,0	44,2	43,2	42	40	38
Cl^-	0,0216	65,5	64,9	64,8	64,4	64,0	63,5	62,5	61,5	60,2	57,9	55,8
ClO_3^-	0,0215	55,0	54,5	54,3	54,0	53,6	53,1	52,0	50,9	49,3	46,5	44,0
Br^-	0,0215	67,6	67,0	66,8	66,5	66,1	65,5	64,4	63,7	62,4	60,6	59,1
J^-	0,0213	66,5	65,6	65,5	65,3	64,9	64,4	63,5	62,7	61,6	60,1	58,8
JO_3^-	0,0234	33,9	33,5	33,4	33,1	32,8	32,3	31,4	30,4	29,1	26,6	24,2
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	0,0227	68,3	66,6	66,0	65,0	63,8	—	58,7	55,5	51,5	45	40
SCN^-	0,0221	56,6	56,1	56,0	55,7	55,4	54,9	54,0	53,2	52,1	50,5	49,1
NO_3^-	0,0205	61,7	61,3	61,1	60,8	60,4	59,8	58,8	57,6	56,1	53,3	50,8
$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	0,0270	—	—	—	—	60	60	60	55	50	43	38

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-c_2. Conductibilități echivalente (mobilități) ale cationilor, l_k, în $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, la diluție infinită

Cation	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	Cation	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C
H^+ (H_2O) . . .	225	315	349,7	637	$\frac{1}{3}Ce^{3+}$	—	—	67	—
Li^+	19,1	33,4	38,68	120	$\frac{1}{3}Pr^{3+}$	—	—	65,4	—
Na^+	25,85	43,5	50,10	150	$\frac{1}{3}Nd^{3+}$ . . .	—	—	64,3	—
K^+	40,3	64,6	73,50	200	$\frac{1}{3}Sm^{3+}$ . .	—	—	65,8	—
Rb^+	43,5	64,3	76,4	—	$\frac{1}{3}Cr^{3+}$ . . .	—	—	67	—
Cs^+	44	68	76,8	200	$\frac{1}{2}Mn^{2+}$ . . .	27	44,5	53,5	—
NH_4	40,3	64	73,7	184,3	$\frac{1}{2}Fe^{2+}$ . . .	28	44,5	53,5	—
$\frac{1}{2}Be^{2+}$ . .	—	—	45	—	$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	—	—	68	—
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$ . . .	28,5	45	53,06	170	$\frac{1}{2}Co^{2+}$ . . .	28	45	54	—
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$ . . .	30,8	51	59,50	187	$\frac{1}{2}Ni^{2+}$	28	45	54	—
$\frac{1}{2}Sr^{2+}$ . . .	31	51	59,50	—	$\frac{1}{2}Cu^{2+}$ . . .	28	45,3	56	—
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$ . . .	33,6	55	63,7	200	Ag^+	33	54,36	61,9	180
$\frac{1}{2}Ra^{2+}$ . . .	33	56,5	66,8	—	$\frac{1}{2}Zn^{2+}$ . . .	28	45,0	53,5	—
$\frac{1}{3}Al^{3+}$	29	—	63	—	$\frac{1}{2}Cd^{2+}$ . . .	28	45,1	54	—
$\frac{1}{3}Sc^{3+}$	—	—	64,7	—	Tl^+	43,3	66	74,9	—
$\frac{1}{3}La^{3+}$	35,0	59,2	69,7	220	$\frac{1}{2}Pb^{2+}$ . . .	37,5	60,5	70	—

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-c_3. Conductibilităţi echivalente (mobilităţi) ale anionilor, l_a, în $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, la diluţie infinită

Anion	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	Anion	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C
OH^-	105	174	200	446	N_3^-	—	—	69,5	—
F^-	—	46,6	55,4	—	NO_2^-	44	59	72	—
Cl^-	41,4	65,5	76,32	207	NO_3^-	40,2	61,7	71,42	189
ClO_2^-	—	—	52	—	NCO^-	—	54,8	64,6	—
ClO_3^-	36	55,0	64	172	$PO_4H_2^-$	—	28	36	—
ClO_4^-	37,3	59,1	68	179	$\frac{1}{2}PO_4H^{2-}$	—	—	57	—
Br^-	43,1	67,6	78,4	—	$AsO_4H_2^-$	—	—	34	—
BrO_3^-	31	49,0	56	155	$SbO_4H_2^-$	—	—	31	—
J^-	42,0	66,5	76,9	—	CO_3H^-	—	—	44,5	—
JO_3^-	21	33,9	41,0	127	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	36	60,5	72	—
JO_4^-	—	49	55,6	—	CN^-	—	—	78	—
SH^-	40	57	65	—	$\frac{1}{2}CrO_4^{2-}$	42	72	85	—
SO_3H^-	27	—	50	—	$\frac{1}{2}MoO_4^{2-}$	—	—	74,5	—
$\frac{1}{2}SO_3^{2-}$	—	—	72	—	$\frac{1}{2}WO_4^{2-}$	35	59	69,4	—
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	41	68,3	79,8	256	MnO_4^-	36	53	62,8	—
$\frac{1}{2}S_2O_3^{2-}$	—	—	85	—	ReO_4^-	—	46,5	—	—
$\frac{1}{2}S_2O_4^{2-}$	34	—	66,5	—					
$\frac{1}{2}S_2O_6^{2-}$	—	—	93	—	$HCOO^-$	—	47	—	—
$\frac{1}{2}S_2O_8^{2-}$	—	—	86	—	CH_3COO^-	20	34	41	130
SCN^-	41,7	56,6	66,5	—	$\frac{1}{2}(C_2O_4)^{2-}$	—	63	—	—
$\frac{1}{2}SeO_4^{2-}$	—	65	75,7	—	$\frac{1}{2}(C_4H_4O_6)^{2-}$	—	55	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-f. Numere de transport, n_a, ale anionilor, la 18 °C

(Cifrele însemnate cu * reprezintă valori pentru 25 °C)

Substanță	Concentrație : echivalenți-grame/litru							
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
NaOH	—	—	—	0,81	0,82	0,82	0,82	—
KOH	—	—	—	—	0,735	0,736	0,738	—
HCl	0,168	0,167	0,166	0,165	0,164	0,163	0,155	0,155
LiCl	0,670	0,670	0,672	0,680	0,687	0,696	0,73	0,74
NaCl	0,603	0,604	0,604	0,605	0,607	0,610	0,623	0,637
KCl	0,504	0,504	0,504	0,505	0,506	0,506	0,510	0,515
RbCl	—	—	0,503	—	0,506	—	—	—
CsCl	—	—	0,496	—	0,506	—	—	—
NH_4Cl	0,507	0,507	0,508	0,508	0,509	—	—	—
$MgCl_2$	—	—	—	0,632	0,648	—	—	—
$CaCl_2$	0,562	0,565	0,578	0,589	0,60	0,60	—	0,69
$BaCl_2$	0,554	0,554	0,554	0,560	0,580	0,592	0,611	0,64
NaBr	0,605	0,605	0,606	0,606	—	—	—	—
KBr	—	0,5167*	0,5168*	0,5169*	0,5167*	0,5159*	—	—
RbBr	—	—	0,505	—	0,508	—	—	—
CsBr	—	—	0,503	—	0,507	—	—	—
NH_4Br	—	—	0,517	—	0,519	—	—	—
$MgBr_2$	—	—	0,615	0,632	0,650	—	—	—
$CaBr_2$	—	—	0,591	—	0,604	—	—	—
$BaBr_2$	—	—	0,578	—	0,592	—	—	—
NaJ	—	—	—	0,619	0,624	—	—	—
KJ	—	0,5116*	0,5117*	0,5118*	0,5117*	0,5113*	—	—
RbJ	—	—	0,502	—	0,503	—	—	—
CsJ	—	—	0,503	—	0,503	—	—	—
NH_4J	—	—	0,511	—	0,516	—	—	—
MgJ_2	—	—	0,612	—	0,650	—	—	—
CaJ_2	—	—	0,584	—	0,600	—	—	—
BaJ_2	—	—	0,574	—	0,585	—	—	—
$KClO_3$	—	—	0,466	—	0,464	—	—	—
KBO_3	—	—	0,433	—	0,430	—	—	—
$KClO_4$	—	—	—	—	0,477	—	—	—
Na_2SO_4	—	0,608	0,610	0,617	—	0,63	—	—
K_2SO_4	0,505	0,506	0,508	0,510	—	0,515	—	—
$MgSO_4$	0,612	0,615	0,619	0,627	0,64	—	—	—
$CuSO_4$	—	—	0,625	0,625	0,627	0,640	0,667	—
HNO_3	0,166	0,165	0,165	0,16	—	—	—	—
KNO_3	—	0,4916*	0,4913*	0,4907*	0,4897*	0,4880*	—	—
$Ba(NO_3)_2$	—	—	—	0,544	—	0,545	—	—
$AgNO_3$	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,522	0,51	0,500

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-g. Conductibilităţi moleculare, Λ, în alţi disolvanţi decât apa

VII-3-g$_1$. Conductibilităţi moleculare, Λ, în $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}\cdot mol^{-1}$, ale unor substanţe anorganice, în disolvanţi anorganici

Conductibilitatea specifică ,γ, a disolvantului este indicată sub formula acestuia.

Prin diluţie se înţelege numărul de litri de soluţie în care este disolvat 1 mol de substanţă.

Substanţă disolvată	t °C	Diluţie	Λ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}\cdot mol^{-1}$
HF			
$\gamma_{-15°} = 5\cdot10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$			
KF	—15	2,0...79	172...255
	—15	∞	260
KNO_3	—15	2...79	360...622
AgF	—15	0,38...79	116...255
$AgNO_3$	—15	2...4,2	390...470
HCl			
$\gamma_{-100°} = 0{,}2\cdot10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$			
HCN	—100	2	5,4
	—100	20	0,9
SO_2			
$\gamma_{0°} = 1\cdot10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$			
Br	0	12,2	0,20
	0	626,2	2,72
SO_2 (continuare)			
J	0	39	0,0058
	0	148	0,0108
PBr_3	0	24,0	0,15
	0	259,0	0,80
$SbCl_5$	0	11,3	0,21
	0	224,0	27,29
NaJ	0	16	29,9
	0	64	35,7
KBr	0	16	30,8
	0	64	34,4
KJ	0	8	35,6
	0	64	48,3
KSCN	0	16	17,5
	0	64	22,0
NH_4J	0	16	35,8
	0	64	44,3
NH_4SCN	0	8	9,2
	0	64	10,0
$SnCl_4$	0	5,0	0,008
	0	139,0	0,262
$SnBr_4$	0	7,9	0,16
	0	1125	6,85

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-g_1 (continuare)

Substanță disolvată	t °C	Diluție	Λ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}\cdot mol^{-1}$
NH_3			
$\gamma_{-33°} = \sim 1\cdot10^{-7}...4\cdot10^{-7}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$			
$LiNO_3$	−40	6,354	93,0
	−40	∞	290
$NaNH_2$	−33	72,5	10,24
	−33	∞	315
$NaNO_3$	−40	7,256	94,7
	−40	∞	300
KJ	−33,5	0,78	124,1
	−33,5	407,0	258,0
KNH_2	−33	17,6	19,00
	−33	∞	343
KNO_3	−40	17,98	91,3
	−40	∞	338
NH_4NO_3	−33,5	0,12	15,1
	−33,5	13110,0	298,8
AgJ	−33,5	0,33	6,1
	−33,5	80,97	47,9
AgCN	−33,5	0,55	15,1
	−33,5	576,0	13,7
C_2H_2	0	2,05	0,00564
	0	18,69	0,01540
$H_2N\cdot NH_2$			
$\gamma_{25°} = 0{,}009049\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$			
NaJ	25	250	105,65
	25	∞	114,5
KCl	25	250	121,13
	25	∞	130,3
KBr	25	250	124,90
	25	∞	134,9
KJ	25	250	123,85
	25	∞	132,7
HNO_3			
$\gamma_{0°} = 136\cdot10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$			
KNO_3	0	5	61,9
	0	50	68,5
$RbNO_3$	0	5	62,8
	0	50	72,8

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-g_2. Conductibilităţi moleculare, Λ, în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$, în disolvanţi organici, la 25 °C

Prin diluţie se înţelege numărul de litri de soluţie în care este disolvat 1 mol de substanţă

Substanţă disolvată	Diluţie						
	10	20	40	80	160	320	∞
	Λ în alcool metilic *)						
HCl	116,7	130,1	142,3	153,4	163,4	171,4	204,3
HBr	124,6	136,8	147,4	158	167	175	206,6
HJ	131,5	143,8	154,2	164,3	172,5	180,4	212,2
NaCl	—	61,6	68,8	75,2	80,7	85,4	104,1
NaBr	58,3	66,0	73,0	79,0	84,2	88,9	106,7
NaJ	65,0	72,6	79,4	85,2	90,4	94,7	111,8
Acid salicilic	0,0727	0,1013	0,1430	0,2000	—	—	198,4
Salicilat de Na	—	51,4	59,3	66,7	72,7	77,8	98,4
Acid dicloracetic	0,4399	0,6157	0,8641	1,227	1,720	—	200
Acid tricloracetic	2,413	3,350	4,661	6,475	9,043	12,606	196,2
Tricloracetat de Na	—	53,1	60,3	66,9	72,6	81,4	96,2
Acid triclorbutiric	0,6266	0,8804	1,241	1,7525	—	—	195
Triclorbutirat de Na	42,8	50,9	58,5	64,6	70,3	75,4	95,1
Acid picric	9,323	12,81	17,48	23,85	32,12	43,25	201,1
Picrat de Na	—	54,5	62,6	69,5	75,3	80,4	101,3
	Λ în alcool etilic						
LiCl	14,5	17,7	21,0	24,3	27,2	29,8	39,4
NH_4Cl	—	18,73	22,16	25,90	29,65	33,18	47,7
Formiat de Na	—	—	15,68	19,48	23,44	27,60	49
Benzoat de Na	—	9,44	12,20	15,52	19,28	23,42	43,9
Acid salicilic	0,0126	0,0204	—	—	—	—	86
Salicilat de Na	9,57	12,21	15,27	18,78	22,67	26,58	44,5
Dicloracetat de Na	9,85	12,64	15,86	19,53	23,54	27,52	~52
Acid tricloracetic	0,347	0,479	0,664	—	—	—	88
Tricloracetat de Na	11,07	13,95	17,30	20,98	25,03	28,94	46,0
Acid α,α,β-triclorbutiric	0,084	0,120	0,186	—	—	—	—
Triclorbutirat de Na	—	—	15,14	18,73	22,63	26,27	45,0
Acid picric	3,81	5,09	6,84	9,19	12,38	16,46	93
Picrat de Na	—	—	18,09	22,19	26,34	30,63	51
Picrat de NH_4	—	—	23,04	26,81	30,52	33,98	48,4
o-Nitrobenzoat de Na	—	9,73	12,47	15,69	19,31	23,33	43,3
m-Nitrobenzoat de Na	—	11,25	14,32	17,83	21,65	25,47	44,3
p-Nitrobenzoat de Na	—	12,20	15,35	18,93	22,78	26,53	44,1

*) Conductibilitatea specifică a $CH_3OH = 3 \cdot 10^{-7}$.

Scanned with OKEN Scanner

VII-3-h. Conductibilități echivalente (mobilități), $l_{k\infty}$ și $l_{a\infty}$, ale cationilor și ale anionilor, în $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, în disolvanți organici, la 25 °C

Ioni	In alcool metilic	In alcool etilic	In acetonă	In metil-etil-cetonă	In nitro-benzen	Ioni	In alcool metilic	In alcool etilic	In acetonă	In metil-etil-cetonă	In nitro-benzen
H^+	143	59,5	88	—	23	$N(C_4H_9)_4^+$	—	—	70,2	54,5	—
Li^+	39,7	14,9	75	50,3	—	$\frac{1}{2}Cd^{2+}$	57,4	—	—	84	—
Na^+	45,8	18,7	80	56	17,2	Tl^+	60,6	—	—	—	—
K^+	53,7	22,0	82	65	19,2						
Rb^+	57,4	23,6	86	—	—	OH^-	53	22,5	—	—	—
Cs^+	62,3	25,5	88	—	—	F^-	40,2	—	102	—	—
NH_4^+	57,9	19,3	98	—	—	Cl^-	51,3	24,3	111	65,4	17,3
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	57,6	—	—	—	—	Br^-	55,5	25,8	113	76,4	19,6
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	60,0	—	—	—	—	J^-	61,0	28,7	110	82,3	20,0
$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59,0	—	—	—	—	ClO^-_3	61,4	29,3	—	—	—
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	60,0	—	85	—	—	ClO^-_4	70,9	33,8	117	86,5	19,9
Ag^+	50,3	17,5	88	66	18,5	NO^-_2	55,0	25,9	—	—	—
$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	59,6	—	—	—	—	NO^-_3	60,8	27,9	120	83,7	—
						SCN^-	61,0	29,2	123	—	—
$N(CH_3)_4^+$	70,0	28,3	102,5	79,1	—						
$N(C_2H_5)_4^+$	62,0	28,4	93,0	75,3	17,2	$N(C_5H_{11})^+_4$	—	—	62,8	50,2	11,9
$N(C_3H_7)_4^+$	—	—	73,7	60,3	14,8	Ion de picrat$^-$	49	27	84,5	67,9	15

Scanned with OKEN Scanner

Note generale la tabelele VII-2 şi VII-3. Rezistenţă şi conductibilitate electrică

1. *Rezistenţa* electrică a unui conductor este definită prin legea lui Ohm:

$$R = \frac{E}{I} \qquad (1)$$

în care E este *tensiunea* exprimată în volţi, V, iar I este *curentul* (intensitatea curentului) exprimat în amperi, A. (Pentru definiţiile acestor unităţi de măsură, v. secţiunea X). Unitatea de măsură a rezistenţei, definită prin ecuaţia (1), este ohmul, Ω.

2. Se numeşte *rezistenţă specifică* sau *rezistivitate*, ρ, a unui material conductor, rezistenţa în ohmi a unei porţiuni din acest material, având secţiunea de 1 cm^2 şi lungimea de 1 cm. Unitatea de măsură a rezistenţei specifice are deci dimensiunea: $\Omega \cdot cm^2 \cdot cm^{-1}$ $(= \Omega \cdot cm)$. Pentru unele materiale tehnice se utilizează unitatea cu dimensiunea: $\Omega \cdot mm^2\ m^{-1}$.

3. Se numeşte *conductibilitate specifică* sau *conductivitate*, reciproca rezistenţei specifice:

$$\gamma = \frac{1}{\rho}, \qquad (2)$$

Potrivit definiţiei de mai sus, conductivitatea, γ, a unei soluţii este conductibilitatea (adică reciproca rezistenţei) unui cm^3 din acea soluţie, situat între doi electrozi cu suprafaţa de 1 cm^2, aşezaţi paralel la distanţa de 1 cm.

Dimensiunea unităţii de măsură respective este: $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

4. Se disting conductori de ordinul I (în care propagarea curentului electric se face prin electroni) şi conductori de ordinul II sau electroliţi (în care propagarea curentului electric are loc prin ioni). Conductori de ordinul I sunt toate metalele, apoi carbonul, unele semimetale (seleniu, arsen) şi puţini oxizi şi sulfuri de metale grele. Conductorii de ordinul II sunt săruri, acizi şi baze.

In apropierea punctului zero absolut, unele metale arată fenomenul, neexplicat încă teoretic, al *supraconductibilităţii*: sub o anumită temperatură caracteristică, conductibilitatea lor devine brusc infinită (rezistenţa lor devine egală cu zero) (v. tabela VII-2-b).

Conductorii de ordinul I au conductibilităţi specifice mult mai mari (rezistenţe specifice mult mai mici) decât conductorii de ordinul II (comparaţi tabelele VII-2-a şi VII-2-c, cu VII-3-b). Sărurile topite conduc curentul electric mult mai bine decât disolvate în apă (comparaţi VII-2-f cu VII-3-b).

Se numesc *semiconductori* substanţe ionice solide cu conductibilităţi relativ mari, mai ales la temperaturi înalte (tabela VII-2-e). Semiconductorii au deobicei conductibilitate ionică; unii însă conduc şi electronic (tabela VII-2-e şi VII-2-g).

Se numesc *izolatori*, substanţele cu conductibilităţi specifice foarte mici (tabela VII-2-e). Lichidele pure au, în general, conductibilităţi extrem de mici (tabela VII-2-h şi i). Un interes deosebit prezintă conductibilitatea apei foarte pure („apă de conductibilitate") (tabela VII-2-h).

5. Rezistenţa conductorilor de ordinul I creşte, aceea a conductorilor de ordinul II scade, când se urcă temperatura. Conductibilităţile specifice variază firesc invers. Deaceea este necesar să se indice temperatura la care s'a măsurat rezistenţa (deobicei, la soluţii, 18° sau 25 °C).

Variaţia rezistenţei cu temperatura se exprimă la conductorii metalici, deobicei, prin raportul dintre rezistenţa la temperatura t °C şi rezistenţa la 0 °C, R_t/R_0 (v. tabela VII-2-a), iar la soluţii, prin expresia $d\gamma/dt$ (v. tabela VII-3-b).

6. Conductibilitatea, γ, a soluţiilor unui electrolit (la temperatură constantă) creşte cu concentraţia, până atinge un maximum (v. diagramele VII-3-c şi tabelele

VII-3-a și b) scăzând apoi la concentrații mai mari. Cum transportul electricității printr'o soluție depinde de numărul ionilor ce iau parte efectiv la acest transport, este evident că la acele concentrații la care se observă conductibilitate maximă, concentrația efectivă a ionilor substanței disolvate estă maximă.

7. *Conductibilitate moleculară. Conductibilitate echivalentă.* Cum apa și ceilalți disolvanți utilizați au conductibilități extrem de mici, este clar că transportul electricității prin soluție se datorește substanței disolvate. Era deci natural să se caute o proporționalitate între conductibilitatea soluției și cantitatea de substanță disolvată.

Se numește *conductibilitate moleculară*, Λ_m, a unei substanțe, conductibilitatea unui mol de substanță, disolvat în v cm³ de lichid, sau conținut într'o soluție de concentrație c moli la un centimetru cub :

$$\Lambda_m = \gamma v = \frac{\gamma}{c}. \qquad (3)$$

In literatura mai veche se folosește, sub același nume, o mărime : $\Lambda_m = 1000\gamma/c$ (sau, altfel spus, se exprimă concentrația în moli la un litru de soluție).

Adeseori, în locul conductibilității moleculare se folosește *conductibilitatea echivalentă*, Λ, definită la fel ca în ecuația (3), în care însă concentrația c reprezintă echivalenți (echivalent-grame) conținuți într'un centimetru cub. Cum un mol $BaCl_2$ (în ipoteza unei ionizări totale) transportă de două ori mai multe sarcini electrice decât 1 mol KCl, primul are o conductibilitate aproximativ de două ori mai mare, deci :

$$\Lambda_m = \Lambda \cdot z, \qquad (4)$$

în care z este valența electrochimică. Pentru electroliții uni-univalenți (compuși din doi ioni monovalenți) : $\Lambda_m = \Lambda$.

Dimensiunea mărimii Λ, conform ecuației (3), este, pentru un echivalent-gram :

$$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot cm^3 = \frac{\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}}{(1/cm^3)} = \Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

8. Dacă substanțele disolvate ar fi complet ionizate în soluție, atunci conductibilitatea lor moleculară sau echivalentă, Λ, nu ar trebui să varieze cu concentrația. In realitate conductibilitatea moleculară a substanțelor crește cu cât scade concentrația, atingând o valoare constantă la concentrații extrem de mici (*conductibilitate moleculară sau echivalentă, la diluție infinită*, Λ_∞). Se disting *electroliți tari*, la care Λ_∞ scade numai cu puține procente când crește concentrația și *electroliți slabi*, la care aceasta variație este foarte pronunțată (să se compare de exemplu Λ la concentrațiile de 1 mol/l și 0 001 mol/l, pentru KCl și CH_3COOH, în tabela VII-3-d).

9. Conductibilitatea unui electrolit, Λ_∞, la concentrații foarte mici, la care ionii nu se mai influențează reciproc, este egală cu suma conductibilităților ionilor, l, din care sunt compuși, de exemplu, pentru un electrolit compus dintr'un cation k și un anion a,

$$\Lambda_\infty = l_k + l_a. \qquad (5)$$

Această lege de aditivitate (legea migrării independente a ionilor) este valabilă numai la diluție infinită. Pentru determinarea valorilor numerice ale conductibilităților ionice este necesar să se recurgă la noțiunea de număr de transport.

10. *Mobilitate ionică și număr de transport.* Viteza ionilor în soluție depinde de natura lor, de tensiunea dintre electrozi și de viscozitatea disolvantului. Pentru a putea compara între ele vitezele diferiților ioni, în același disolvant, acestea trebue determinate sub aceeași tensiune standard. Deaceea se folosește, în locul vitezei (cm/s) a ionului, o mărime puțin deosebită, anume *mobilitatea* sa, u. Aceasta este viteza ionului într'un câmp electric de 1 volt pe 1 cm (în soluție, la 18 °C). Dimensiunea mobilității este deci :

$$\frac{cm/s}{V/cm} = cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}. \qquad (6)$$

Scanned with OKEN Scanner

Să notăm mobilitatea anionilor unui electrolit cu u_a şi a cationilor cu u_k. Cantitatea de electricitate transportată de ioni fiind proporţională cu iuţeala lor, fracţiunea din cantitatea de electricitate transportată de anion, într'un electrolit binar, va fi : $\frac{u_a}{u_a + u_k}$, iar fracţiunea transportată de cation : $\frac{u_k}{u_a + u_k}$.

Aceste fracţiuni au fost numite numerele de transport, n, al anionului, respectiv cationului :

$$n_a = \frac{u_a}{u_a + u_k}; \qquad n_k = \frac{u_k}{u_a + u_k} = 1 - n_a \tag{7,8}$$

$$n_a + n_k = 1 . \tag{9}$$

Numerele de transport ale diferiţilor ioni se determină experimental, prin măsurarea scăderii concentraţiei ionilor în spaţiile anodice sau catodice, în timpul electrolizei (amănunte în tratate de Chimie fizică). In tabela VII-3-f sunt tabulate numerele de transport ale anionilor în diverşi electroliţi ; numerele de transport ale cationilor se pot afla cu ajutorul ecuaţiei (9).

Dacă se cunoaşte mobilitatea unui ion dintr'o soluţie, de exemplu a anionului, u_a, şi numărul său de transport, n_a, se poate calcula mobilitatea celuilalt ion din soluţie. Impărţind ecuaţia (8) la (7) şi introducând valoarea din (9) se obţine :

$$\frac{u_k}{u_a} = \frac{n_k}{n_a} \quad \text{sau} \quad u_k = \frac{1 - n_a}{n_a} u_a. \tag{10}$$

11. *Valorile numerice ale mobilităţilor ionice.* Mobilităţile ionice se pot determina direct, de exemplu prin metoda deplasării suprafeţei de contact dintre două soluţii (v. amănunte în tratate de electrochimie). Mai uşor şi mai exact se calculează mobilităţile ionice din conductibilităţile echivalente ionice, pe baza următoarelor relaţii de proporţionalitate :

$$l_a = F \cdot u_a \quad \text{şi} \quad l_k = F \cdot u_k, \tag{11}$$

în care F este 1 faraday = circa 96 500 coulombi (v. notele la tabela VII-4). Din cauza aceasta, conductibilităţile echivalente ionice ($cm^2 \cdot \Omega^{-1}$) se numesc adesea şi mobilităţi ionice (deşi riguros acestea din urmă au dimensiunea : $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$).

Proporţionalitatea dintre aceste două mărimi se deduce astfel. Se consideră o celulă electrolitică cubică, cu latura de 1 cm, în care se petrece electroliza între două feţe opuse, sub o tensiune de 1 V. Se vor descărca, într'o secundă, toţi acei anioni care se găsesc la distanţa v_a cm de anod şi v_k cm de catod. Este clar că, în aceste condiţii, vitezele v sunt identice cu mobilităţile u ale ionilor (presupuşi monovalenţi), adică $v_a = u_a$ şi $v_k = u_k$. Dacă soluţia are concentraţia de c echivalenţi pe cm^3, din fiecare ion, atunci se descarcă, într'o secundă, un număr de echivalenţi egal cu :

$$c(u_a + u_k), \tag{12}$$

deoarece acesta este numărul de echivalenţi de ioni, aflaţi în limitele distanţelor indicate, faţă de electrozi.

Cum fiecare echivalent de ioni transportă un faraday (96 500 coulombi), cantitatea totală de electricitate descărcată la electrozi, deci transportată prin soluţie, este :

$$c(u_a + u_k)F \text{ coulombi.} \tag{13}$$

Cantitatea aceasta de electricitate (în coulombi) fiind transportată prin soluţie într'o secundă, intensitatea curentului va fi :

$$I = c(u_a + u_k)F \text{ amperi.} \tag{14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, rezistenţa R a unui conductor oarecare este :

$$R = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{l}{S}, \tag{15}$$

în care l este lungimea, în cm, iar S este secţiunea conductorului, în cm^2.

Conform legii lui Ohm (ecuaţia 1) :

$$I = \frac{E}{R} = \gamma \frac{VS}{l}, \tag{16}$$

în care γ este conductibilitatea specifică a soluţiei definită ca mai sus, iar V este tensiunea în volţi.

Cum, în electroliza considerată, $S=1$ cm^2, iar V/l (câmpul electric)$=1$ volt/1 cm, urmează că :

$$\gamma = I. \tag{17}$$

Conductibilitatea specifică a soluţiei (exprimată în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) este numeric egală cu intensitatea curentului (în amperi).

Inlocuind în ecuaţia (14) şi folosind ecuaţia (3), urmează

$$c\Lambda = c(u_a + u_k)F \tag{18}$$

sau

$$\Lambda = (u_a + u_k)F. \tag{19}$$

Combinând cu ecuaţia (5) se ajunge astfel la ecuaţiile (11). La acelaşi rezultat se ajunge prin compararea dimensiunilor celor doi membri ai ecuaţiei (19) :

$$\frac{cm^2}{\Omega} = \left[\frac{cm^2 \cdot A}{V} = \frac{cm^2 \cdot A \cdot s}{V \cdot s}\right] = \frac{cm^2}{V \cdot s} \cdot \text{coulombi} \tag{20}$$

ştiindu-se că $R = V/A$, iar A = coulomb/s.

Combinând ecuaţiile (7), (8) şi (11) se obţine :

$$\frac{l_a}{l_k} = \frac{u_a}{u_k} = \frac{n_a}{1 - n_a}, \tag{21}$$

de unde urmează :

$$l_a = \Lambda_\infty \cdot n_a \tag{22}$$

$$l_k = \Lambda_\infty (1 - n_a). \tag{23}$$

In tabela VII-3-e_1 sunt redate conductibilităţile echivalente ale anionilor şi ale cationilor, l_a şi l_k, la diverse concentraţii, iar în tabelele VII-3-e_2 şi e_3, aceleaşi mărimi la diluţie infinită. Prin însumarea acestor valori din urmă se află Λ_∞ (ecuaţia 5), de exemplu pentru un echivalent de $BaCl_2$, la 18 °C :

$$\Lambda_\infty = 55 + 65{,}5 = 120{,}5 \ cm^2 \cdot \Omega^{-1}.$$

Pe calea aceasta se află conductibilităţile echivalente la diluţie infinită ale electroliţilor slabi (ce nu se pot determina direct, din cauza disocierii incomplete, chiar la diluţii mari); de exemplu, pentru CH_3COOH, la 18 °C :

$$\Lambda_\infty = 34 + 315 = 349 \ cm^2 \cdot \Omega^{-1}.$$

12. In ce priveşte dependenţa mobilităţii ionilor de viscozitatea solventului, L. V. Pisarjevski (1905) a stabilit următoarea relaţie

$$\Lambda\eta = \text{const.}$$

pentru acelaşi electrolit în diferiţi solvenţi. Această relaţie este aplicabilă la mobilitatea în diluţii infinite :

$$u_a\eta = \text{const.}_1, \qquad u_k\eta = \text{const.}_2$$

dată fiind proporţionalitatea dintre u şi Λ.

Scanned with OKEN Scanner

VII-4. ECHIVALENȚI ELECTROCHIMICI

Cantități de substanță depuse de unitatea cantității de curent

Element sau substanță	Greutate atomică (moleculară) A	Valență z	Grame depuse de 1 A·h = 0,03745 A/z
H	1,008	1	0,0377
O	16,000	2	0,2996
F	19,00	1	0,7116
Cl	35,46	1	1,328
Br	79,92	1	2,993
J	126,92	1	4,754
SO_4^{2-}	96,06	2	1,799
NO_3^-	62,01	1	2,323
CrO_4^{2-}	116,02	2	2,172
Li	6,94	1	0,2599
Na	22,997	1	0,8613
NaOH	40,005	1	1,498
K	39,096	1	1,4655
Rb	85,48	1	3,202
Cs	132,81	1	4,978
NH_4^+	18,04	1	6,757
Mg	24,32	2	0,4554
Ca	40,08	2	0,7505
Sr	87,63	2	1,641
Ba	137,36	2	2,5725
Al	26,97	3	0,3366
Cr	52,01	3	0,6493
Mn	54,93	2	1,029
		3	0,686
Fe	55,85	2	1,0457
		3	0,6938
Co	58,94	2	1,1037
Ni	58,69	2	1,099
Pt	195,23	4	1,828
Cu	63,54	1	2,380
		2	1,190
Ag	107,880	1	4,0405
Au	197,2	3	2,462
Zn	65,38	2	1,2244
Cd	112,41	2	2,105
Hg	200,61	1	7,513
Tl	204,39	1	7,655
Sn	118,70	2	2,223
		4	1,111
Pb	207,21	2	3,8805
Sb	121,76	3	1,520
Bi	209,00	3	2,609

Substanță	Greutate echivalentă	Valență	dm^3 N degajați de 1 A·h
H_2	1,008	1	0,4184
O_2	8,000	2	0,2088
$H_2 + \frac{1}{2}O_2$	9,008	—	0,6272

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabela VII-4. Legile lui Faraday. 1. In timpul electrolizei, depunerea (separarea) sau disolvarea substanței are loc numai la electrozi.

2. Greutatea substanței, g (în grame), depuse (separate) la catod sau disolvate la anod, este proporțională cu cantitatea de electricitate sau cu echivalentul chimic, *ech*, al substanței.

Unitatea cantității de electricitate este coulombul (v. secțiunea X), adică un curent de un amper, curgând timp de o secundă.

Așa dar, dacă printr'o anumită soluție, trece un curent de I amperi, timp de t secunde, greutatea g a substanței depuse sau disolvate la electrozi va fi :

$$g = \frac{I \cdot t \cdot ech}{F}, \qquad (1)$$

în care, din motive de convenienţă, constanta de proporţionalitate este reprezentată prin $1/F$.

Pentru definiția completă a echivalentului chimic al elementelor sau al substanțelor, v. secțiunea X. Aci vom folosi următoarea definiție : echivalentul chimic al unui element este egal cu greutatea sa atomică, A, împărțită la valența sa z. In mod similar : echivalentul chimic al unei substanțe (de exemplu un ion) este egal cu greutatea sa moleculară, împărțită la valența sa (electrochimică). (Prin această definiție devine inutilă introducerea unei tabele speciale de echivalenți, putându-se utiliza tabela generală de greutăți atomice practice, v. vol. I, pag. 2).

Legea a doua a lui Faraday poate fi deci scrisă în forma :

$$g = \frac{I \cdot t \cdot A}{z \cdot F}. \qquad (2)$$

Constanta F, numită 1 *faraday*, este cantitatea de electricitate necesară pentru a depune sau a disolva o cantitate în grame dintr'un element monovalent, egală cu greutatea sa atomică, A, sau o cantitate de A/z grame, dintr'un element cu valența z (adică un echivalent-gram din acel element). Astfel un faraday depune sau disolvă 107,880 g argint, $63{,}54/2 = 31{,}77$ g cupru etc. Valoarea numerică a faradayului a fost determinată experimental, cu mare exactitate :

$$1\ F = 96\,485{,}3 \pm 10{,}0 \text{ coulombi/echiv.-g sau jouli/volt. echiv.-g}$$
$$= 26{,}71 \text{ amperi·ore/echiv.-g.}$$

In consecință :

$$g = \frac{I \cdot t \cdot A}{z \cdot 26{,}71}. \qquad (3)$$

Exemplu : Pentru a depune argint ($A = 107{,}9$) dintr'o baie de cianură, se recomandă o densitate de curent de 2 A/dm². Suprafața totală a obiectelor este de 3600 cm² = 36 dm². Intensitatea curentului va fi de $2 \times 36 = 72$ A. Să admitem că acest curent a trecut timp de 1 oră și 15 min. = 4500 secunde. Greutatea argintului depus va fi :

$$g = \frac{72 \times 4500 \times 107{,}9}{1 \times 26{,}71} = 362{,}3 \text{ grame.}$$

Din ecuația (3) este ușor de văzut că un curent de 1 amper-oră va depune sau va disolva, dintr'un element oarecare :

$$1/26{,}71 \cdot A/z = 0{,}03745\ A/z \text{ grame.}$$

Dacă densitatea metalului depus este d, atunci volumul metalului depus de un curent de 1 amper-oră va fi :

$$\text{vol} = \frac{0{,}03745\ A}{z} \cdot \frac{1}{d} \text{ cm}^3. \qquad (4)$$

Grosimea medie a stratului depus în aceste condiţii va fi :

$$l = \frac{0{,}03745\ A}{z} \cdot \frac{1}{d}\ \text{cm}. \qquad (5)$$

In tabelă sunt indicate valorile $0{,}03745\ A/z$ pentru câteva elemente.

Timpul necesar pentru a depune un strat de grosime l (cm), din metalul cu greutate atomică A şi valenţă z, la trecerea unui curent de I amperi pe cm², se deduce din ecuaţia (3) :

$$t = \frac{26{,}71 \cdot z \cdot l \cdot d}{A \cdot I}\ \text{ore}. \qquad (6)$$

Datele de mai sus sunt valabile în ipoteza că întreaga cantitate de curent este utilizată pentru reacţia considerată. In practică se produc adesea „reacţii secundare". Astfel la depunerea nichelului dintr'o baie acidă sau a cuprului dintr'o baie de cianură, se degajă la catod şi o cantitate de hidrogen, pe lângă metalul depus. Fracţiunea din curentul total, exprimată în procente, care se consumă în depunerea efectivă a metalului, se numeşte *randamentul în curent*.

VII-5. ECHILIBRE IONICE

VII-5-a. Constante de disociere, K_c, ale unor baze anorganice, în soluţie apoasă

Bază	Treaptă	°C	K_c
Amoniac	—	25	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$
Hidrazină	—	20	$1{,}4 \ldots 1{,}7 \cdot 10^{-6}$
Hidroxid de argint	—	25	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
Hidroxid de beriliu	II	25	$5 \cdot 10^{-11}$
Hidroxid de calciu	—	25	$3{,}74 \cdot 10^{-3}$
Hidroxid de galiu	II	18	circa $1{,}6 \cdot 10^{-11}$
	III	18	circa $4 \cdot 10^{-12}$
Hidroxid de zinc	II	25	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
Hidroxilamină	—	20	$1{,}07 \cdot 10^{-8}$
Oxid de plumb, alb, $PbO \cdot xH_2O$	—	25	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
Oxid de plumb, roşu $PbO \cdot H_2O$	—	25	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$

Scanned with OKEN Scanner

VII-5-b. Constante de disociere, K_c, ale unor acizi anorganici, în soluție apoasă

Concentrațiile acizilor sunt 0,1 *N*...0,01 *N*.

Acid	Treaptă	°C	K_c	Acid	Treaptă	°C	K_c
Arsenic, acid	I	18	$5{,}62\cdot10^{-3}$	Hipocloros, acid	—	18	$2{,}95\cdot10^{-8}$ *
	II	18	$1{,}70\cdot10^{-7}$	Hipofosforic, acid	I	20	$6{,}4\cdot10^{-3}$
	III	18	$3{,}95\cdot10^{-12}$		II	20	$1{,}55\cdot10^{-3}$
Arsenios, acid	I	*t.c.*	$4\cdot10^{-10}$		III	20	$5{,}4\cdot10^{-8}$
	II	*t.c.*	$3\cdot10^{-14}$		IV	20	$9{,}4\cdot10^{-11}$
Azothidric, acid	—	18	$2{,}14\cdot10^{-5}$	Hipoiodos, acid	—	*t.c.*	$2...3\cdot10^{-11}$
Azotic, acid	—	*t.c.*	circa 1,2 *	Metasilicic, acid, H_2SiO_3	I	*t.c.*	$10^{-9,7}$
Azotos, acid (0,5 *N*)	—	12,5	$4{,}6\cdot10^{-4}$		II	*t.c.*	10^{-12}
Boric, acid	I	~20	$7{,}3\cdot10^{-10}$ *	Ortosilicic, acid, H_4SiO_4	I	30	$2{,}2\cdot10^{-10}$
	II	~20	$1{,}8\cdot10^{-13}$ *		II	30	$2{,}0\cdot10^{-12}$
	III	~20	$1{,}6\cdot10^{-14}$ *		III	30	$1\cdot10^{-12}$
Carbonic, acid	I	25	$4{,}31\cdot10^{-7}$ *		IV	30	$1\cdot10^{-12}$
(valoare probabilă)	II	25	$5{,}61\cdot10^{-11}$ *	Periodic, acid		25	$2{,}3\cdot10^{-2}$
Cianhidric, acid	—	18	$4{,}79\cdot10^{-10}$	Pirofosforic, acid	I	18	$1{,}4\cdot10^{-1}$
Cianic, acid	—	*t.c.*	$2{,}2\cdot10^{-4}$		II	18	$3{,}2\cdot10^{-2}$
Cromic, acid	II	25	$3{,}20\cdot10^{-7}$ *		III	18	$1{,}7\cdot10^{-6}$
Fluorhidric, acid (10^{-4} *N*)	—	25	$3{,}53\cdot10^{-4}$		IV	18	$6{,}0\cdot10^{-9}$
Fosforic, acid	I	25	$7{,}52\cdot10^{-3}$ *	Selenic, acid	—	25	ca și H_2SO_4
	II	25	$6{,}23\cdot10^{-8}$ *	Selenios, acid	I	18	$2{,}88\cdot10^{-3}$
	III	18	$1{,}78\cdot10^{-12}$		II	18	$9{,}55\cdot10^{-9}$
Fosforos, acid	I	18	$1{,}0\cdot10^{-2}$	Stanic, acid	—	25	$4\cdot10^{-10}$
	II	18	$2{,}6\cdot10^{-7}$	Sulfuric, acid	II	20	$1{,}20\cdot10^{-2}$ *
Germanic, acid	I	25	$0{,}9\cdot10^{-9}$	Sulfuros, acid	I	18	$1{,}54\cdot10^{-2}$ *
	II	25	$1{,}9\cdot10^{-13}$		II	18	$1{,}02\cdot10^{-7}$
Hidrogen sulfurat	I	18	$9{,}1\cdot10^{-8}$	Teluric, acid	I	18	$2{,}09\cdot10^{-3}$
	II	18	$1{,}1\cdot10^{-12}$		II	18	$6{,}46\cdot10^{-12}$
Hidrogen telurat	—	25	$1{,}88\cdot10^{-4}$	Teluros, acid	I	25	$3\cdot10^{-3}$
Hidroxid de aluminiu, $HAlO_2$		25	$6\cdot10^{-12}$		II	25	$2\cdot10^{-8}$
				Tiosulfuric, acid	II	25	$1\cdot10^{-2}$

*) La acizii însemnați cu „steluță este vorba de constanța termodinamică K_a .

Scanned with OKEN Scanner

VII-5-c. Produsul ionic al apei ($k_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$) și concentrația ionilor de hidrogen ($\sqrt{k_{H_2O}} = a_{H^+} = a_{OH^-}$), în soluție neutră, la diverse temperaturi

t °C	k_{H_2O}	$\sqrt{k_{H_2O}}$	t °C	k_{H_2O}	$\sqrt{k_{H_2O}}$
0	$10^{-14,89} = 0,13 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,44} = 0,36 \cdot 10^{-7}$	32	$10^{-13,66} = 2,19 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,83} = 1,48 \cdot 10^{-7}$
5	$10^{-14,68} = 0,21 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,34} = 0,46 \cdot 10^{-7}$	33	$10^{-13,63} = 2,35 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,82} = 1,53 \cdot 10^{-7}$
10	$10^{-14,45} = 0,36 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,33} = 0,59 \cdot 10^{-7}$	34	$10^{-13,60} = 2,51 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,80} = 1,59 \cdot 10^{-7}$
15	$10^{-14,24} = 0,58 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,12} = 0,76 \cdot 10^{-7}$	35	$10^{-13,57} = 2,71 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,79} = 1,65 \cdot 10^{-7}$
16	$10^{-14,20} = 0,63 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,10} = 0,79 \cdot 10^{-7}$	36	$10^{-13,54} = 2,92 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,77} = 1,71 \cdot 10^{-7}$
17	$10^{-14,17} = 0,68 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,08} = 0,82 \cdot 10^{-7}$	37	$10^{-13,51} = 3,13 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,75} = 1,77 \cdot 10^{-7}$
18	$10^{-14,13} = 0,74 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,07} = 0,86 \cdot 10^{-7}$	38	$10^{-13,48} = 3,35 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,74} = 1,83 \cdot 10^{-7}$
19	$10^{-14,10} = 0,79 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,05} = 0,89 \cdot 10^{-7}$	39	$10^{-13,45} = 3,59 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,72} = 1,89 \cdot 10^{-7}$
20	$10^{-14,07} = 0,86 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,03} = 0,93 \cdot 10^{-7}$	40	$10^{-13,42} = 3,80 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,71} = 1,95 \cdot 10^{-7}$
21	$10^{-14,03} = 0,93 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,02} = 0,96 \cdot 10^{-7}$	50	$10^{-13,25} = 5,6 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,63} = 2,4 \cdot 10^{-7}$
22	$10^{-14,00} = 1,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,00} = 1,00 \cdot 10^{-7}$	60	$10^{-12,90} = 12,6 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,45} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
23	$10^{-13,96} = 1,10 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,98} = 1,05 \cdot 10^{-7}$	70	$10^{-12,68} = 21 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,34} = 4,6 \cdot 10^{-7}$
24	$10^{-13,93} = 1,19 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,96} = 1,09 \cdot 10^{-7}$	80	$10^{-12,47} = 34 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,24} = 5,8 \cdot 10^{-7}$
25	$10^{-13,90} = 1,27 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,95} = 1,13 \cdot 10^{-7}$	90	$10^{-12,28} = 52 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,14} = 7,2 \cdot 10^{-7}$
26	$10^{-13,86} = 1,38 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,93} = 1,17 \cdot 10^{-7}$	100	$10^{-12,13} = 74 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,07} = 8,6 \cdot 10^{-7}$
27	$10^{-13,82} = 1,50 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,91} = 1,23 \cdot 10^{-7}$	120	$10^{-11,90} = 125 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,95} = 11 \cdot 10^{-7}$
28	$10^{-13,79} = 1,62 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,90} = 1,27 \cdot 10^{-7}$	140	$10^{-11,75} = 180 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,88} = 13 \cdot 10^{-7}$
29	$10^{-13,76} = 1,76 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,88} = 1,33 \cdot 10^{-7}$	160	$10^{-11,60} = 250 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,80} = 16 \cdot 10^{-7}$
30	$10^{-13,73} = 1,89 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,86} = 1,37 \cdot 10^{-7}$	180	$10^{-11,50} = 320 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,75} = 18 \cdot 10^{-7}$
31	$10^{-13,69} = 2,04 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,85} = 1,43 \cdot 10^{-7}$	200	$10^{-11,40} = 400 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,70} = 20 \cdot 10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

VII-5-d. Constante de disociere, K_c, ale unor acizi organici în soluție apoasă

Acid	Treaptă	°C	K_c	Acid	Treaptă	°C	K_c
Acetic, acid	—	25	$1{,}76\cdot10^{-5}$	*p*-Cian-benzoic, acid	—	25	$3{,}10\cdot10^{-4}$ *
Acetil-acetic, acid	I	18	$2{,}62\cdot10^{-4}$ *	Cianhidric, acid	—	25	$4{,}93\cdot10^{-10}$
	II	25	$2\cdot10^{-13}$	Ciclohexan-carbonic, acid	—	25	$1{,}26\cdot10^{-5}$
Acrilic, acid	—	25	$5{,}6\cdot10^{-5}$ *	Ciclohexan-1,2-dicarbonic, acid (*cis*)	I	20	$4{,}57\cdot10^{-5}$ *
Alantoină	—	25	$1{,}1\cdot10^{-9}$		II	20	$1{,}70\cdot10^{-7}$ *
Aloxan	—	25	$2{,}3\cdot10^{-7}$	Ciclohexan-1,2-dicarbonic, acid (*trans*)	I	21	$7{,}41\cdot10^{-5}$ *
o-Amino-benzensulfonic, acid	—	25	$3{,}3\cdot10^{-3}$	Cinamic, acid	—	25	$3{,}8\cdot10^{-5}$
m-Amino-benzensulfonic, acid	—	25	$1{,}85\cdot10^{-4}$	*alo*-Cinamic, acid	—	25	$1{,}3\cdot10^{-4}$
p-Amino-benzensulfonic, acid	—	25	$5{,}81\cdot10^{-4}$	Citraconic, acid	I	25	$5{,}14\cdot10^{-3}$ *
					II	25	$7{,}15\cdot10^{-7}$ *
o-Amino-benzoic, acid	—	25	$1{,}07\cdot10^{-5}$	Citric, acid	I	18	$8{,}4\cdot10^{-4}$ *
m-Amino-benzoic, acid	—	25	$1{,}67\cdot10^{-5}$		II	18	$1{,}7\cdot10^{-5}$ *
p-Amino-benzoic, acid	—	25	$1{,}2\cdot10^{-5}$		III	18	$4{,}0\cdot10^{-7}$ *
Ascorbic, acid (Vitamină C)	I	24	$7{,}94\cdot10^{-5}$ *	Clor-acetic, acid	—	25	$1{,}4\cdot10^{-3}$ *
	II	16	$1{,}62\cdot10^{-12}$ *	*o*-Clor-benzoic, acid	—	25	$1{,}23\ 10^{-3}$
d-Asparagic, acid	—	25	$1{,}35\cdot10^{-4}$	*m*-Clor-benzoic, acid	—	25	$1{,}5\cdot10^{-4}$
Atropic, acid	—	25	$1{,}43\cdot10^{-4}$	Clor-malonic, acid	—	25	$4\cdot10^{-3}$
Barbituric, acid	—	25	$9{,}8\cdot10^{-5}$	α-Clor-propionic, acid	—	25	$1{,}47\cdot10^{-3}$
Benzensulfonic, acid	—	25	$2\cdot10^{-1}$	β-Clor-propionic, acid	—	25	$1{,}04\cdot10^{-4}$
Benzilic, acid	—	25	$9{,}2\cdot10^{-4}$	*o*-Cresol	—	25	$6{,}3\cdot10^{-11}$
Benzoic, acid	—	25	$6{,}46\cdot10^{-5}$ *	*m*-Cresol	—	25	$9{,}8\cdot10^{-11}$
Brom-acetic, acid	—	25	$2{,}05\cdot10^{-3}$	*p*-Cresol	—	25	$6{,}7\cdot10^{-11}$
o-Brom-benzoic, acid	—	25	$1{,}45\cdot10^{-3}$	Crotonic, acid (*trans*)	—	25	$2{,}03\cdot10^{-5}$
m-Brom-benzoic, acid	—	25	$1{,}37\cdot10^{-4}$	*iso*-Crotonic, acid	—	25	$4{,}16\cdot10^{-5}$
Butiric, acid	—	20	$1{,}54\cdot10^{-5}$ *	Deuteroacetic, acid în D_2O	—	25	$5{,}5\cdot10^{-6}$
iso-Butiric, acid	—	18	$1{,}44\cdot10^{-5}$	α,α-Dibrom-succinic, acid (*racem.*)	I	25	$3{,}4\cdot10^{-2}$
Capronic, acid	—	18	$1{,}43\cdot10^{-5}$ *		II	25	$1{,}6\cdot10^{-3}$
Chinaldinic, acid	—	25	$1{,}2\cdot10^{-5}$	Diclor-acetic, acid	—	25	$3{,}32\cdot10^{-2}$ *
Cian-acetic, acid	—	25	$3{,}56\cdot10^{-3}$				

*) La acizii însemnați cu steluță este vorba de constanta termodinamică K_a.

Scanned with OKEN Scanner

Acid	Treaptă	°C	K_c
Δ 2,4-Dihidroftalic, acid	—	25	$1,55 \cdot 10^{-4}$
Δ 2,6-Dihidroftalic, acid	—	25	$1,65 \cdot 10^{-4}$
Δ 3,5-Dihidroftalic, acid (*trans.*)	—	25	$2,46 \cdot 10^{-4}$
Dimetil-malonic, acid	I	25	$6,83 \cdot 10^{-4}$
	II	25	$8,72 \cdot 10^{-7}$
Dinitro-etan	—	25	$5,8 \cdot 10^{-6}$
2,4-Dinitro-fenol	—	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$
2,6-Dinitro-fenol	—	25	$2,6 \cdot 10^{-4}$
2,5-Dinitro-fenol	—	25	$7,1 \cdot 10^{-6}$
3,4-Dinitro-fenol	—	25	$3,7 \cdot 10^{-6}$
2,3-Dinitro-fenol	—	25	$1,2 \cdot 10^{-5}$
2,3-Dioxi-benzoic, acid	—	25	$1,14 \cdot 10^{-3}$
2,4-Dioxi-benzoic, acid	—	25	$5,15 \cdot 10^{-4}$
2,5-Dioxi-benzoic, acid	—	25	$1,08 \cdot 10^{-3}$
2,6-Dioxi-benzoic, acid	—	25	$5,0 \cdot 10^{-2}$
3,4-Dioxi-benzoic, acid	—	25	$3,3 \cdot 10^{-5}$
3,5-Dioxi-benzoic, acid	—	25	$9,1 \cdot 10^{-5}$
Fenil-acetic, acid	—	18	$5,4 \cdot 10^{-5}$
N-Fenil-α-alanină	—	25	$2,2 \cdot 10^{-5}$
N-Fenil-β-alanină	—	25	$4 \cdot 10^{-6}$
N-Fenil-glicocol	—	25	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Fenol	—	25	$1,7 \cdot 10^{-10}$
o-Fluor-benzoic, acid	—	17	$1,25 \cdot 10^{-3}$ *
p-Fluor-benzoic, acid	—	15	$9,1 \cdot 10^{-5}$ *
Formic, acid	—	20	$1,765 \cdot 10^{-4}$ *
o-Ftalic, acid	I	50	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	II	25	$4,7 \cdot 10^{-6}$
m-Ftalic, acid	I	25	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	II	18	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Fumaric, acid	I	25	$9,50 \cdot 10^{-4}$
	II	25	$4,80 \cdot 10^{-5}$

Acid	Treaptă	°C	K_c
Galic, acid	—	25	$3,9 \cdot 10^{-5}$
Glicolic, acid	—	18	$1,48 \cdot 10^{-4}$ *
Glioxalic, acid	—	25	$5,10 \cdot 10^{-7}$
Glutaric, acid	I	25	$4,54 \cdot 10^{-5}$ *
	II	25	$3,80 \cdot 10^{-6}$
Hidrochinonă	I	20	$4,5 \cdot 10^{-11}$
Hipuric, acid	—	—	$1,57 \cdot 10^{-4}$ *
o-Iod-benzoic, acid	—	25	$1,4 \cdot 10^{-3}$
m-Iod-benzoic, acid	—	25	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Itaconic, acid	I	25	$1,40 \cdot 10^{-4}$ *
	II	25	$3,56 \cdot 10^{-6}$ *
Lactic, acid	—	100	$8,4 \cdot 10^{-4}$
Maleic, acid	I	25	$1,42 \cdot 10^{-2}$ *
	II	25	$8,57 \cdot 10^{-7}$ *
l-Malic, acid	I	25	$3,8 \cdot 10^{-4}$
	II	25	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Malonic, acid	I	25	$1,40 \cdot 10^{-3}$
	II	25	$2,03 \cdot 10^{-6}$
Mandelic, acid (rac.)	—	25	$4,29 \cdot 10^{-4}$
Mesaconic, acid	I	25	$8,22 \cdot 10^{-4}$ *
	II	25	$1,78 \cdot 10^{-5}$ *
Mesitilenic, acid	—	25	$4,8 \cdot 10^{-5}$
p-Metoxi-cinamic, acid	—	25	$2,1 \cdot 10^{-5}$
α-Naftoic, acid	—	25	$6,8 \cdot 10^{-5}$
β-Naftoic, acid	—	25	$5,2 \cdot 10^{-5}$
o-Nitro-benzoic, acid	—	18	$6,95 \cdot 10^{-3}$ *
m-Nitro-benzoic, acid	—	25	$3,4 \cdot 10^{-4}$
p-Nitro-benzoic, acid	—	25	$3,93 \cdot 10^{-4}$
o-Nitro-fenol	—	25	$7,5 \cdot 10^{-8}$
m-Nitro-fenol	—	25	$1,0 \cdot 10^{-8}$
p-Nitro-fenol	—	25	$9,6 \cdot 10^{-6}$
Oxalic, acid	I	25	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	II	25	$6,4 \cdot 10^{-5}$

*) La acizii însemnați cu steluță este vorba de constanta termodinamică K_a

Scanned with OKEN Scanner

VII-5-d (continuare)

Acid	Treaptă	°C	K_c	Acid	Treaptă	°C	K_c
m-Oxi-benzoic, acid	I	19	$8{,}7\cdot10^{-5}$	Succinic, acid	I	25	$6{,}4\cdot10^{-5}$ *
	II	19	$1{,}2\cdot10^{-10}$		II	25	$3{,}3\cdot10^{-6}$ *
p-Oxi-benzoic, acid	I	19	$3{,}3\cdot10^{-5}$	*d*-Tartric, acid	I	25	$1{,}04\cdot10^{-3}$
	II	19	$4{,}8\cdot10^{-10}$		II	25	$4{,}55\cdot10^{-5}$
β-Oxi-butiric, acid	—	25	$2\cdot10^{-5}$	*meso*-Tartric, acid	I	25	$6{,}0\cdot10^{-4}$
γ-Oxi-butiric, acid	—	25	$1{,}9\cdot10^{-5}$		II	25	$1{,}53\cdot10^{-5}$
β-Oxi-propionic, acid	—	25	$3{,}1\cdot10^{-5}$	Tereftalic, acid	I	25	$3{,}1\cdot10^{-4}$
Piridin-2-carbonic, acid (Acid picolinic)	—	25	$3\cdot10^{-6}$		II	16	$1{,}5\cdot10^{-5}$
				Tetraoxi-succinic, acid	—	25	$1{,}2\cdot10^{-2}$
Piridin-3-carbonic, acid, (Acid nicotinic)	—	25	$1{,}4\cdot10^{-5}$	α-Tiofenic, acid	—	25	$3{,}3\cdot10^{-4}$
				Tioglicolic, acid	I	25	$2{,}14\cdot10^{-4}$
Piridin-4-carbonic, acid (Acid isonicotinic)	—	25	$1{,}1\cdot10^{-5}$		II	25	$2{,}1\cdot10^{-11}$
				o-Toluic, acid	—	25	$1{,}22\cdot10^{-4}$
Piridin-2,3-dicarbonic, acid (Acid chinolinic)	—	25	$3\cdot10^{-3}$	*m*-Toluic, acid	—	25	$5{,}32\cdot10^{-5}$
				p-Toluic, acid	—	25	$4{,}33\cdot10^{-5}$
Pirocatechină	—	20	$1{,}4\cdot10^{-10}$	Triclor-acetic, acid	—	18	$2\cdot10^{-1}$
Pirotartric, acid	I	18	$7{,}4\cdot10^{-5}$	Triclor-lactic, acid	—	25	$4{,}6\cdot10^{-3}$
	II	18	$2{,}3\cdot10^{-6}$	Uric, acid	—	12...14	$1{,}3\cdot10^{-4}$
Propionic, acid	—	18	$1{,}32\cdot10^{-5}$	Veronal	—	25	$3{,}7\cdot10^{-8}$
Resorcină	—	25	$1{,}55\cdot10^{-10}$	Violuric, acid	—	18	$1{,}99\cdot10^{-5}$
Salicilic, acid	I	19	$1{,}07\cdot10^{-3}$	Xantină	—	40	$1{,}24\cdot10^{-10}$
	II	18	$4{,}0\cdot10^{-14}$		—	18	$2{,}0\cdot10^{-8}$
				Zaharină	II	18	$2{,}1\cdot10^{-12}$

*) La acizii însemnați cu steluță este vorba de constanta termodinamică K_a.

Scanned with OKEN Scanner

VII-5-e. Constante de disociere, K_c, ale unor baze organice în soluție apoasă

Bază	Treaptă	°C	K_c	Bază	Treaptă	°C	K_c
Anilină	—	25	$3{,}82 \cdot 10^{-10}$*	*o*-Fenilen-diamină	I	21	$2{,}35 \cdot 10^{-10}$
Benzidină	I	30	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$	Fenil-hidrazină	—	40	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$ *
	II	30	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	Metil-amină	—	25	$4{,}38 \cdot 10^{-4}$ *
Benzil-amină	—	25	$2{,}35 \cdot 10^{-5}$	N-Metil-anilină	—	25	$5 \cdot 10^{-10}$
Brucină	I	15	$9{,}2 \cdot 10^{-7}$	Morfină	—	15	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$
	II	15	$2 \cdot 10^{-12}$	α-Naftil-amină	—	25	$8{,}36 \cdot 10^{-11}$ *
Chinidină	I	15	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	β-Naftil-amină	—	25	$1{,}29 \cdot 10^{-10}$ *
	II	15	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	Narcotină	—	15	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
Chinină	I	15	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	*o*-Nitro-anilină	—	0	$0{,}6 \cdot 10^{-5}$
	II	15	$1{,}35 \cdot 10^{-10}$	*m*-Nitro-anilină	—	0	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$
Chinolină	—	25	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$	α-Picolină	—	25	$3 \cdot 10^{-8}$
iso-Chinolină	—	15	$3{,}6 \cdot 10^{-10}$	β-Picolină	—	25	$1 \cdot 10^{-8}$
Cinconidină	I	15	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	γ-Picolină	—	25	$1 \cdot 10^{-8}$
	II	15	$8{,}4 \cdot 10^{-11}$	Piperazină	I	25	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$
Cinconină	I	15	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$		II	15	$3{,}7 \cdot 10^{-9}$
	II	15	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	Piperidină	—	25	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Cocaină	—	15	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	Pirazol	—	25	$3{,}0 \cdot 10^{-12}$
Codeină	—	18	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$	Piridină	—	20	$1{,}71 \cdot 10^{-9}$
Coniină	—	15	$8 \cdot 10^{-6}$	Pirolidină	—	25	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Dietil-amină	—	25	$9{,}60 \cdot 10^{-4}$ *	N-Propil-anilină	—	25	$1{,}05 \cdot 10^{-9}$
N-Dietil-anilină	—	25	$3{,}65 \cdot 10^{-8}$ *	Strichnină	I	15	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$
Difenil-amină	—	15	$7{,}6 \cdot 10^{-14}$		II	25	$2 \cdot 10^{-12}$
Dimetil-amină	—	25	$5{,}20 \cdot 10^{-4}$*	*o*-Toluidină	—	25	$2{,}47 \cdot 10^{-10}$ *
N-Dimetil-anilină	—	25	$1{,}15 \cdot 10^{-9}$*	*m*-Toluidină	—	25	$4{,}92 \cdot 10^{-10}$ *
Dimetil-pironă	—	25	$2 \cdot 10^{-14}$	*p*-Toluidină	—	25	$1{,}18 \cdot 10^{-9}$ *
Etil-amină	—	25	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	Trietil-amină	—	25	$5{,}65 \cdot 10^{-4}$ *
N-Etil-anilină	—	25	$1{,}29 \cdot 10^{-9}$	Trimetil-amină	—	25	$5{,}45 \cdot 10^{-5}$ *
Etilen-diamină	—	25	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	Trimetilen-diamină	—	25	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
o-Fenetidină	—	25	$2{,}97 \cdot 10^{-10}$	Uree	—	25	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$
m-Fenetidină	—	25	$1{,}49 \cdot 10^{-10}$	Veronal	—	18	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
p-Fenetidină	—	25	$1{,}79 \cdot 10^{-9}$				

*) La bazele însemnate cu steluță este vorba de constanta termodinamică K_a.

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele VII-5. Echilibre ionice

1. Electroliţi tari şi electroliţi slabi. Conductibilitatea moleculară (sau echivalentă) a unui electrolit nu atinge o valoare constantă, Λ_∞, decât la diluţie infinită, în timp ce, la concentraţii finite, c, conductibilitatea moleculară, Λ_c, are valori mai mici decât Λ_∞ (v. notele la tabelele VII-2 şi VII-3).

Sunt două cauze care pot determina această comportare: *a. mobilităţile ionilor* nu sunt independente de concentraţie, ci scad când aceasta creşte; *b. numărul ionilor*, produşi de o anumită cantitate de electrolit în soluţie, scade cu cât concentraţia creşte, aşa încât, la concentraţii mari sunt în total mai puţini ioni disponibili pentru transportul curentului decât la concentraţii mici.

In realitate, ambele aceste fenomene se produc în anumite împrejurări. Electroliţii tari fiind complet ionizaţi în soluţie, scăderea conductibilităţii moleculare cu creşterea concentraţiei se datoreşte numai unei micşorări a mobilităţii ionilor lor. Micşorarea mobilităţii este cauzată de efectul electrostatic produs asupra unui ion de ionii de semn contrar care-l înconjoară şi care, având o mişcare de sens contrar cu a lui, îl împiedică în migraţia sa în câmpul electric. Fenomenul acesta este redat cantitativ de teoria electroliţilor tari (pentru amănunte v. tratatele de chimie fizică). Dimpotrivă, în cazul electroliţilor slabi, scăderea conductibilităţii moleculare însoţind creşterea concentraţiei se datoreşte în primul rând scăderii concentraţiei ionilor, prin regresiunea disocierii electrolitice. Prezentele tabele cuprind date numerice servind mai ales în calcule de echilibre ionice. Firesţe că şi în cazul electroliţilor slabi, ionii formaţi suferă atracţiile electrostatice ale ionilor de semn contrar, conform teoriei electroliţilor tari. Aceste influenţe nu pot fi neglijate decât la diluţii foarte mari, sau în calcule aproximative.

2. Constanta de echilibru. Prin analogie cu cele arătate în alt loc (VI-12, ecuaţia 41), starea de echilibru a reacţiei de ionizare a unui electrolit binar:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^- \qquad (1)$$

este redată prin expresia:

$$K_a = \frac{a_+ \, a_-}{a_{AB}}, \qquad (2)$$

în care K_a este *constanta de echilibru*, a_+ şi a_- sunt activităţile celor doi ioni, iar a_{AB} este activitatea părţii nedisociate a electrolitului.

Activitatea, a, a unei molecule sau a unui ion se defineşte ca o mărime relativă care, introdusă într'o expresie matematică a unei legi termodinamice (cum este ecuaţia 2, de mai sus), în locul concentraţiei, c, a acestei molecule sau a acestui ion, face posibilă aplicarea legii respective la sisteme reale, arătând devieri dela starea ideală. In consecinţă:

$$a = f \cdot C, \qquad (3)$$

în care f, *coeficientul de activitate*, este el însuşi o funcţiune a concentraţiilor tuturor speciilor de molecule şi ioni prezenţi. Coeficientul de activitate tinde către unitate când a tinde către zero; în acest caz limită, $a = C$.

Combinând (2) cu (3) se obţine:

$$K_a = \frac{C_+ \cdot C_-}{C_{AB}} \cdot \frac{f_+ \cdot f_-}{f_{AB}}. \qquad (4)$$

In această ecuaţie concentraţiile C (în moli la litru) sunt concentraţiile *reale* ale ionilor, ţinându-se seamă de gradul de disociere când aceasta este necesar. In locul

acestor concentraţii, uneori greu de stabilit, şi a coeficientului de activitate f (numit uneori şi *coeficient de activitate raţional*) se utilizează deobicei, în cazul soluţiilor de electroliţi, molalităţile *totale*, m, (moli la 1000 g de disolvant) ale constituenţilor electrolitului (fără corecţiuni pentru disociere incompletă) şi aşa numitul *coeficient de activitate stoechiometric*, γ. Activitatea unui ion, i, este exprimată, în acest caz, prin $m\gamma_i$ şi constanta de echilibru prin :

$$K_m = \frac{m_+ \cdot m_-}{m_{AB}} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{AB}}. \tag{5}$$

In cazul general când numărul total de ioni, ce ia naştere din molecula unui electrolit, este :

$$n = n_+ + n_-, \tag{6}$$

activitatea electrolitului se defineşte :

$$a = a_+^{n_+} \cdot a_-^{n_-}. \tag{7}$$

O altă mărime, *activitatea medie*, $a_\pm$, a electrolitului se defineşte prin :

$$a_\pm = (a_+^{n_+} \cdot a_-^{n_-})^{1/n}, \tag{8}$$

şi în consecinţă :

$$a_\pm = (a)^{1/n} \text{ sau } a = a_\pm^n. \tag{9}$$

Activitatea fiecărui ion se poate formula ca produsul dintre coeficientul său de activitate şi concentraţia (molalitatea sa) :

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \quad \text{şi} \quad a_- = \gamma_- m_- \tag{10}$$

şi, prin urmare :

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad \text{şi} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}. \tag{11}$$

Coeficientul de activitate mediu, $\gamma_\pm$, al electrolitului, definit prin :

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{n_+} \cdot \gamma_-^{n_-})^{1/n} \tag{12}$$

poate fi deci reprezentat prin :

$$\gamma_\pm = \left(\frac{a_+^{n_+} \cdot a_-^{n_-}}{m_+^{n_+} \cdot m_-^{n_-}} \right)^{1/n}. \tag{13}$$

Dacă m este molalitatea totală a electrolitului, m_+ este egal cu mn_+, iar m_- este egal cu mn_-, aşa că ecuaţia (13) se poate scrie :

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m (n_+^{n_+} \cdot n_-^{n_-})^{1/n}}. \tag{14}$$

Dacă, în sfârşit, se defineşte în mod analog *molalitatea medie*, $m_\pm$, a electrolitului, prin :

$$m_\pm = (m_+^{n_+} \cdot m_-^{n_-})^{1/n} = m(n_+^{n_+} \cdot n_-^{n_-})^{1/n} \tag{15}$$

ecuaţia (14) poate fi scrisă în forma :

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm}. \tag{16}$$

Exemplu : Pentru sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3$, aplicând ecuaţia (14) :

$$a_\pm = \gamma_\pm \cdot m\,(2^2 \times 3^3)^{1/5}.$$

Cunoscându-se deci coeficientul de activitate mediu, se poate uşor calcula activitatea medie a unui electrolit, într'o soluţie de molalitate cunoscută m.

Coeficienţii de activitate medii, $\gamma_\pm$, se pot determina din diferite echilibre termodinamice, de exemplu din solubilităţi, din depresiuni ale punctelor de topire ale soluţiilor sau alte determinări osmotice, din f.e.m. a pilelor voltaice (v. notele la tabelele VII-6) şi, la neelectroliţi, din presiunea de vapori a soluţiilor (pentru amănunte v. tratatele de chimie fizică). In tabela VII-5-n au fost înregistraţi coeficienţii de activitate medii ai unui număr de electroliţi.

3. In cele ce urmează se redă o metodă de evaluare a coeficientului de activitate mediu, la molalităţi mici, printr'un calcul bazat pe teoria electroliţilor tari. Pentru aceasta se utilizează o mărime, tăria ionică, μ, definită în modul următor [pentru un electrolit cu gradul de disociere (adevărat) α şi cu molalitatea totală m] :

$$\mu = \frac{1}{2} \alpha m \Sigma n z^2, \tag{17}$$

în care n are aceeaşi semnificaţie ca mai sus, iar z este valenţa ionilor. Insumarea cuprinde toate speciile de ioni din soluţie. Gradul de disociere, α, intervine numai în cazul electroliţilor slabi şi are valoarea 1 pentru electroliţii tari.

Pentru un electrolit binar, cum ar fi $BaCl_2$:

$$\mu = \frac{2^2 m + 1^2(2m)}{2} = 3m.$$

Calculul tăriei ionice, pentru alţi electroliţi, se poate vedea din alăturata tabelă.

Electrolit	n_+	n_-	z_+	z_-	$\Sigma n z^2$
KCl	1	1	1	1	2
$CaCl_2$	1	2	2	1	6
Na_2SO_4	2	1	1	2	6
$MgSO_4$	1	1	2	2	8
$LaCl_3$	1	3	3	1	12
$K_3[Fe(CN)_6]$	3	1	1	3	12
$Th(NO_3)_4$	1	4	4	1	20
$K_4[Fe(CN)_6]$	4	1	1	4	20
$Al_2(SO_4)_3$	2	3	3	4	30
$Ca_3[Fe(CN)_6]_2$	3	2	2	3	30

Pentru o soluţie conţinând 0,36 m $NaNO_3$, 0,05 m Na_2SO_4 şi 0,14 m $MgSO_4$ ($\alpha = 1$), tăria ionică va fi :

$$\mu = \frac{2(0{,}36) + 6(0{,}05) + 8(0{,}14)}{2} = 1{,}07.$$

După teoria electroliţilor tari, coeficientul de activitate mediu al unui singur ion este (la 20 °C) :

$$\log \gamma_i = -0{,}505\, z_i^2 \sqrt{\mu}, \tag{18}$$

iar coeficientul de activitate mediu al unei sări este :

$$\log \gamma_\pm = -0{,}505\, z_+ z_- \sqrt{\mu}. \tag{19}$$

Deşi este vorba de o lege limită, valabilă numai la molalităţi scăzute, ea aduce foloase pentru aprecierea activităţii ionilor şi la concentraţii ajungând până la câteva zecimi de mol/l.

4. Se numeşte *grad de disociere*, α, al unui electrolit, raportul:

$$\alpha = \frac{\text{numărul de moli disociaţi}}{\text{numărul total de moli de electrolit}}. \tag{20}$$

Gradul de disociere are o valoare subunitară, tinzând către 1 când concentraţia tinde către zero.

Se numeşte *coeficient de conductibilitate*:

$$f_l = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}. \tag{21}$$

Coeficientul de conductibilitate are o valoare subunitară şi anume atât la electroliţii slabi cât şi la electroliţii tari, dar din cauze diferite (v. mai sus, punctul 1). Dacă diluţia este atât de mare, încât se poate presupune că efectul electrostatic al ionilor de semn contrar este neglijabil, atunci $\alpha = f_l$. Pe baza acestei ipoteze, care nu este decât o aproximaţie, se determină deobicei gradul de disociere al electroliţilor slabi prin metoda conductibilităţii.

In cazul disocierii unui electrolit binar (ecuaţia 1), de concentraţia C moli la 1 litru, concentraţiile ionilor A^+ şi B^- sunt egale între ele şi egale cu $C\alpha$, iar concentraţia părţii nedisociate a electrolitului va fi $C(1-\alpha)$. Legea maselor clasică ia, în cazul acesta, forma următoare, cunoscută sub numele de *legea diluţiei*:

$$K_c = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}, \tag{22}$$

în care K_c este *constanta de disociere* a electrolitului.

Considerând $\alpha = f_l$, legea diluţiei poate fi scrisă şi în forma:

$$K_c = \frac{\Lambda_c^2 C}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)}. \tag{23}$$

Unii electroliţi nu satisfac nicidecum această expresie, când se introduce Λ_c, determinată experimental la diverse concentraţii. Aceşti electroliţi, care nu ascultă deci de legea maselor, se numesc *electroliţi tari*. Acei electroliţi pentru care K_c este (aproximativ) constantă, pe un interval mai larg de concentraţii (mici), se numesc *electroliţi slabi*.

Nici pentru electroliţii slabi K_c nu este riguros constantă, după cum se poate vedea din „constanta" de disociere (K_c) a acidului acetic, redată pentru diverse concentraţii în tabela VII-5-f. Abaterile dela o valoare constantă se datoresc faptului că ionii electroliţilor slabi sunt supuşi aceloraşi atracţii electrostatice, din partea ionilor de semn contrar, ca şi ionii electroliţilor tari.

In perioada clasică a electrochimiei s'a aplicat la electroliţii slabi, excluziv ecuaţia (22). Pe baza aceasta sunt calculate constantele de disociere din tabelele VII-5-b, c, d şi e.

Când mai târziu s'a precizat conceptul de activitate, s'a văzut că disocierea electroliţilor slabi este redată exact de ecuaţiile (4) sau (5). Combinând ecuaţiile (5) cu (22) se ajunge, pentru disocierea unui acid slab, la ecuaţia:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{AB}}. \tag{24}$$

Constantele de disociere K_a, determinate pe această cale (numite şi *constante de disociere termodinamice*), îşi menţin valoarea constantă pe un interval mult mai larg de concentraţii decât constantele K_c (v. coloana de valori K_a în tabela VII-5-f).

Scanned with OKEN Scanner

5. Disocierea proprie a apei. Conductibilitatea apei foarte curate se datorește disocierii proprii :

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^- . \qquad (25)$$

Conductibilitatea specifică a apei pure, la 18 °C, este :

$$\gamma = 3{,}8 \cdot 10^{-8}.$$

Greutatea moleculară a apei fiind 18, un cm³ de apă conține 1/18 = 0,0555 moli H_2O. Conform notelor la tabelele VII-2...VII-3, ecuația (3), vom avea :

$$\Lambda = \frac{\gamma}{C} = \frac{3{,}8 \cdot 10^{-8}}{0{,}0555} = 6{,}84 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1}.$$

Introducând în ecuația (5), din aceleași note, date numerice din tabelele VII-3-c pentru 18 °C, se obține :

$$\Lambda_\infty = l_a + l_k = 315 + 174 = 489 \text{ cm}^2\ \Omega,$$

de unde :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-7}}{489} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}.$$

Aplicând ecuația (22), pentru temperatura de 18 °C (C fiind 55,5 moli/litru) se obține :

$$K_{H_2O} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{(1{,}4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55{,}5}{1} = 1{,}1 \cdot 10^{-16}.$$

In afară de constanta de disociere K_{H_2O}, se mai utilizează în calcule o altă mărime, *produsul ionic* al apei, definit prin expresia :

$$k_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{HO^-}. \qquad (26)$$

Este ușor de văzut că între aceste două constante, există relația :

$$k_{H_2O} = K_{H_2O} \cdot 55{,}5. \qquad (27)$$

Cum, conform ecuației (25) :

$$a_{H^+} = a_{HO^-}, \qquad (28)$$

este evident că :

$$a_{H^+} = \sqrt{k_{H_2O}}. \qquad (29)$$

Activitatea ionilor de hidrogen (și la fel activitatea ionilor de hidroxil) din apă este egală cu rădăcina patrată a produsului ionic al apei.

In tabela VII-5-c sunt redate valorile produsului ionic al apei pentru diferite temperaturi, între 0° și 200 °C, precum și valorile concentrațiilor (sau mai exact ale activităților) corespunzătoare ale ionilor de hidrogen.

6. Determinarea constantei de disociere printr'o metodă potențiometrică. Este practic să se exprime tăria unui acid, HA, printr'o mărime logaritmică, *exponentul de aciditate*, pK, definit în termeni de activități, în modul următor :

$$pK = -\log K_a. \qquad (30)$$

După cum se arată în notele la tabelele VII-7...10, coeficientul ionilor de hidrogen într'o soluție se definește :

$$pH = -\log a_{H^+}; \qquad (31)$$

combinând ecuațiile (2), (30) și (31) se obține :

$$pK = pH - \log \frac{a_{A^-}}{a_{HA}}. \qquad (32)$$

Intr'un acid (slab), *neutralizat pe jumătate cu o bază tare*, $a_{A^-} = a_{HA}$, deci :

$$pK = pH. \qquad (33)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu alte cuvinte, exponentul de disociere al unui acid este egal cu pH-ul soluției acestui acid neutralizat pe jumătate.

In mod similar, în cazul unei baze slabe, disociind conform ecuației chimice :

$$BOH \rightleftarrows B^+ + HO^-,$$

Constanta de disociere a bazei :

$$K_{baz} = \frac{a_{B^+} \cdot a_{HO^-}}{a_{BOH}}. \tag{34}$$

Impărțind ecuația (27) la (34) se obține o relație permițând exprimarea constantei de disociere a bazei K_{baz} în termenii constantei de disociere a acidului corespunzător, K_{ac} :

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{HO^-} \cdot a_{BOH}}{a_{B^+} \cdot a_{HO^-}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{BOH}}{a_{B^+}} = \frac{k_{H_2O}}{K_{baz}} = K_{ac}. \tag{35}$$

Cum $k_{H_2O} = 10^{-14}$, $pk_{H_2O} = 14$, de unde rezultă expresia generală valabilă pentru orice bază :

$$pK_{ac} = 14 - pK_{baz}. \tag{36}$$

In tabelele VII-5-g și VII-5-h sunt trecute valorile pK_{ac} pentru un număr de acizi mai importanți și pentru bazele corespondente, în sensul teoriei acizilor și bazelor a lui Brönsted.

7. Constantele de disociere ale acizilor polibazici. Un acid polibazic disociază în mai multe stadii sau trepte, fiecare dintre ele având o constantă proprie de disociere. Așa de exemplu disocierea unui acid tribazic, H_3A, cum ar fi acidul fosforic, poate fi reprezentată prin :

$$\text{I. } H_3A \rightleftarrows H^+ + H_2A^- \quad ; \quad K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_2A^-}}{a_{H_3A}}. \tag{37a}$$

$$\text{II. } H_2A^- \rightleftarrows H^+ + HA^{2-} \quad ; \quad K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HA^{2-}}}{a_{H_2A^-}} \tag{37b}$$

$$\text{III. } HA^{2-} \rightleftarrows H^+ + A^{3-} \quad ; \quad K_3 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^{3-}}}{a_{HA^{2-}}} \tag{37c}$$

Faptul că ionizarea se produce în mai multe trepte arată că $K_1 > K_2 > K_3$. Explicația rezidă în aceea că existența unei sarcini negative în H_2A^- și a două sarcini în HA^{2-}, fac din ce în ce mai grea eliminarea unui proton. Dacă de exemplu K_1, la un acid bibazic, are o valoare de ordinul 10^{-3} până la 10^{-5}, K_2 va avea o valoare extrem de mică (v. de exemplu treptele I, II și III, ale acidului fosforic în tabela VII-5-b). Astfel treapta a doua a disocierii poate fi neglijată, și K_1 se poate determina prin metodele folosite la acizii monobazici. Pentru alte metode și pentru metodele folosite la determinarea constantelor K_2 și K_3, v. tratate de specialitate. Un alt caz este acela în care, în prima sa treaptă de disociere, acidul se comportă ca un acid (electrolit) tare, și deci K_1 nu se poate determina, dar K_2 are o valoare finită (v. acidul sulfuric, în tabela VII-5-b).

8. Amfoliți, în special amino-acizi. In tabelele VII-5-k sunt redate constantele de disociere și exponenții de disociere ai unor substanțe care arată atât funcțiune acidă cât și bazică. Definițiile ce urmează se limitează la acei amfoliți care, întocmai ca amino-acizii, conțin grupe acide și bazice separate. Până încă de curând se admitea că amino-acizii pot fi reprezentați prin formula generală $H_2N—R—COOH$ și, în consecință, că ei disociază ca acizi (în soluție bazică) în modul următor :

$$H_2N—R—COOH \rightleftarrows H_2N—R—COO^- + H^+, \tag{38a}$$

iar ca baze (în soluție acidă) disociază după schema :

$$H_2N—R—COOH + H_2O \rightleftarrows HO^- + {}^+H_3N—R—COOH. \tag{38b}$$

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de echilibru, corespunzând acestor ecuaţii, se numesc constante de disociere „clasice" şi se notează deobicei cu k_a, pentru disocierea acidă, şi k_b pentru disocierea bazică.

S'a recunoscut, în ultimii 25 de ani, prin diferite metode, că în soluţie (şi în cristale) amino-acizii sunt alcătuiţi în majoritate din *amfioni*, $^+H_3N—R—COO^-$, rezultaţi din neutralizare intramoleculară. Adăugirea unui acid tare duce la reacţia:

$$^+H_3N—R—COO^- + H_3O^+ = {}^+H_3N—R—COOH + H_2O,$$

iar a unei baze tari, la reacţia:

$$^+H_3N—R—COO^- + HO^- = H_2N—R—COO^- + H_2O.$$

Deşi produşii acestor reacţii sunt aceiaşi ca în concepţia veche, punctul esenţial al noii teorii rezidă în faptul că se consideră ca grupă bazică a amfolitului, grupa COO^- şi ca grupă acidă, grupa NH_3^+.

S'a putut stabili că amino-acizii alifatici sunt compuşi aproape în întregime din amfioni de felul celor formulaţi mai sus, şi la fel acizii amino-sulfonici aromatici, de felul acidului sulfanilic (p-$^+H_3N—C_6H_4—SO_3^-$), în timp ce acizii amino-benzoici sunt compuşi, în cea mai mare parte, din molecule aşa zise neutre: $H_2N—C_6H_4—COOH$.

Pentru aplicarea legii maselor la disocierea amfoliţilor de tipul discutat aici, ei se consideră ca acizi bibazici. Pornind de exemplu dela clorhidratul glicocolului,

$$Cl^- {}^+H_3N—CH_2—COOH,$$

neutralizarea cu un hidroxid alcalin decurge în două trepte, corespunzând neutralizării unui acid bibazic:

$$\text{I. } {}^+H_3N—CH_2—COOH + HO^- = {}^+H_3N—CH_2—COO^- + H_2O \qquad (39a)$$

$$\text{II. } {}^+H_3N—CH_2—COO^- + HO^- = H_2N—CH_2—COO^- + H_2O \qquad (39b)$$

Dintre cele două grupe acide, COOH şi NH_3^+, prima este cea mai puternic acidă, şi deci va fi neutralizată întâi.

Se va nota că, în prima treaptă, se produce aşa numita formă neutră a aminoacidului, adică amfionul $^+H_3N—CH_2—COO^-$. Dacă se reprezintă acesta prin simbolul $RH^\pm$, şi se notează ionul pozitiv existând în soluţia acidă, $^+H_3N—CH_2—COOH$, prin RH_2^+, şi ionul negativ, prezent în soluţia bazică, prin R^-, atunci cele două trepte ale ionizării se pot formula:

$$\text{I. } RH_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + RH^\pm \qquad (40a)$$

$$\text{II. } RH^\pm + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R^-. \qquad (40b)$$

In prima treaptă disociază deci grupa COOH, iar în cea de a doua, grupa NH_3^+. Aplicând legea maselor se obţin cele două constante de disociere ale echilibrelor (40a şi b):

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RH^\pm}}{a_{RH_2^+}} \quad \text{şi} \quad K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{R^-}}{a_{RH^\pm}}. \qquad (41)$$

Valorile numerice ale acestor constante de disociere se pot determina prin măsurarea forţelor electromotoare ale unor pile fără legătură lichidă şi prin alte metode ce nu pot fi descrise aici.

O metodă simplă pentru determinarea constantelor de disociere ale unui amfolit se bazează pe următoarele consideraţiuni. Prin logaritmare, ecuaţia (41) devine:

$$\log K_1 = \log a_{H^+} + \log \frac{a_{RH^\pm}}{a_{RH_2^+}} \qquad (42)$$

sau

$$pK_1 = pH - \log \frac{C_{RH^\pm}}{C_{RH_2^+}} - \log \frac{f_{RH^\pm}}{f_{RH_2^+}}. \qquad (43)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se prepară o soluție din C echivalenți de amino-acid neutru și a echivalenți dintr'un acid tare, atunci $C_{RH^{\pm}}$ este egal cu $C-a+C_{H^+}$ iar $C_{RH_2^+}$ este egal cu $a-C_{H^+}$. Introducând în (43) rezultă

$$pK_1 = pH - \log\left(\frac{C}{a-C_{H^+}} - 1\right) - \log\frac{f_{RH^{\pm}}}{f_{RH_2^+}}. \qquad (44)$$

Pentru a doua constantă de disociere se deduce în mod analog :

$$pK_2 = pH - \log\frac{C_{R^-}}{C_{RH^{\pm}}} - \log\frac{f_{R^-}}{f_{RH^{\pm}}} \qquad (45)$$

și dacă soluția este compusă din C echivalenți de amino-acid neutru și b echivalenți de bază tare, atunci $C_{RH^{\pm}}$ este egal cu $C-b-C_{HO^-}$, iar C_{R^-} cu $b-C_{HO^-}$, ecuația (45) devine :

$$pK_2 = pH + \log\left(\frac{C}{b-C_{HO^-}} - 1\right) - \log\frac{f_{R^-}}{f_{RH^{\pm}}}. \qquad (46)$$

Așa dar, pentru a determina pK_2 și pK_1 se prepară soluții din cantitățile cunoscute (C) de amino-acid și cantități cunoscute (a) dintr'un acid tare sau dintr'o bază tare (b) și se determină, cu un electrod de hidrogen, valorile pH respective. Valorile pentru C_{H^+} și C_{HO^-} se derivă din pH, admițând pentru coeficienții de activitate ai ionilor de hidrogen și de hidroxil aceleași valori ca pentru soluțiile de HCl sau NaOH de aceeași tărie ionică. In cazul când pH-urile au valori între 4 și 10, termenii C_{H^+} și C_{HO^-} în ecuațiile (44) și (46) pot fi neglijați, dacă soluția nu este prea diluată. Factorii de activitate, f, sunt proporționali cu tăria ionică, μ. Pentru multe scopuri ultimul termen din ecuațiile (44) și (46) poate fi considerat egal cu zero, erorile făcute astfel fiind neglijabile.

In tabelele VII-5-k sunt redate valorile pK_1 și pK_2, pentru mai mulți amino-acizi, precum și constantele clasice sub formă de exponenți pk_a și pk_b.

Potrivit concepției vechi despre amino-acizi, neutralizarea formei electro-neutre a unui asemenea amino-acid, cu un acid tare, duce la constanta de disociere bazică, k_b, a grupei NH_2; valoarea aceasta se atribue acum grupei COO^-. Independent de orice teorie, această constantă trebue să aibă valoarea constantei de disociere a bazei conjugate cu acidul care dă constanta de disociere experimentală K_1. Urmează de aici că :

$$k_b = \frac{k_{H_2O}}{K_1}, \qquad (47)$$

în care k_{H_2O} este produsul ionic al apei.

Constanta de disociere clasică, k_a, se obține când se neutralizează amino-acidul cu o bază tare. Inainte ea se atribuia neutralizării grupei COOH, dar este în realitate constanta grupei NH_3^+. Independent de orice teorie, constanta k_a este numeric egală cu mărimea pentru care s'a folosit mai sus simbolul K_2.

Concentrația ionilor de hidrogen în amfoliți. In soluția unui amino-acid *pur* se găsesc ionii $^+H_3NRCOOH$ și H_2NRCOO^- (reprezentați prin RH_2^+ și R^-) împreună cu ioni H^+ și HO^-, precum și molecule neutre $^+H_3NRCOO^-$ și $H_2NRCOOH$ (simbolizate prin $RH^{\pm}$ și RH). Pentru motive ce nu se pot desvolta aici, proporția de molecule RH poate fi considerată neglijabilă. Cum soluția este electric neutră, urmează că :

$$C_{H^+} + C_{RH_2^+} = C_{R^-} + C_{HO^-}. \qquad (48)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă soluția este suficient de diluată pentru ca să se poată considera coeficienții de activitate egali cu unitatea, se pot scrie expresii ale legii maselor analoage ecuațiilor (41):

$$K_1 = \frac{C_{H^+} C_{RH^-}}{C_{RH_2^+}} \quad \text{și} \quad K_2 = \frac{C_{H^+} C_{R^-}}{C_{RH^\pm}}. \tag{49}$$

Dacă se introduc în ecuația (48), valorile pentru $C_{RH_2^+}$ și C_{R^-} obținute din ecuația (49), se ajunge la:

$$C_{H^+} + \frac{C_{H^+} C_{RH^\pm}}{K_1} = K_2 \frac{C_{RH^\pm}}{C_{H^+}} + \frac{k_{H_2O}}{C_{H^+}}, \tag{50}$$

de unde:

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{RH^\pm} + K_1 k_{H_2O}}{K_1 + C_{RH^\pm}}}. \tag{51}$$

Dacă soluția amfolitului este puțin acidă, cum se întâmplă deobicei, cantitatea C_{HO^-} din ecuația (48) și termenul corespunzător $K_1 k_{H_2O}$ din ecuația (51) pot fi neglijați, obținându-se:

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}}, \tag{52}$$

în care s'a înlocuit cantitatea $C_{RH^\pm}$ prin c, adică prin concentrația echivalentă a amfolitului. Această ecuație este identică ecuației cunoscute, reprezentând concentrația ionilor de hidrogen ai unui acid bibazic, la primul punct de echivalență.

Un amfolit se află la *punctul său isoelectric*, pH_i, atunci când concentrația ionilor pozitivi, $C_{RH_2^+}$ este egală cu concentrația ionilor negativi, C_{R^-}. Conform ecuației (41) și a definiției activității:

$$C_{RH_2^+} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RH^\pm}}{K_1 \cdot f_{RH_2^+}} \quad \text{și} \quad C_{R^-} = \frac{K_2 \cdot a_{RH^\pm}}{a_{H^+} \cdot f_{R^-}}. \tag{53}$$

Egalizând, se obține condiția punctului isoelectric:

$$a^2_{H^+} = K_1 K_2 \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}. \tag{54}$$

$$a_{H^+} = \sqrt{K_1 K_2 \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}}$$

sau

$$pH_i = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2 - \frac{1}{2} \log \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}. \tag{55}$$

Cu ajutorul ecuației (55), poate fi evaluat pH-ul la punctul isoelectric. Termenul coeficienților de activitate poate fi neglijat, deoarece valorile pentru ionii monovalenți pozitivi și negativi nu diferă mult între ele, mai ales în soluție diluată, așa că se poate admite, cu suficientă exactitate:

$$pH_i = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2). \tag{56}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se folosesc constantele de disociere clasice, se introduc valorile din ecuaţia (47):

$$pH_i = \frac{1}{2}(pk_a + pk_{H_2O} - pk_b) \tag{57}$$

sau, pentru 25 °C:

$$pH_i = \frac{1}{2}(14 + pk_a - pk_b). \tag{58}$$

In general nu se poate realiza experimental o soluţie având punctul isoelectric al unui amfolit *pur*, deoarece concentraţia ionilor de hidrogen, aşa cum rezultă din ecuaţia (52) nu este egală cu aceea exprimată prin ecuaţia (55) sau (56). Deaceea se obişnueşte să se adauge mici cantităţi de acid sau de bază, spre a se obţine o soluţie isoelectrică. Dacă, în soluţia unui electrolit pur, concentraţia ionilor de hidrogen este mai mare decât aceea care corespunde punctului isoelectric, atunci ionii H^+ vor reacţiona cu R^- sau cu $RH^{\pm}$, spre a da $RH^{\pm}$ respectiv RH_2^+; dacă dimpotrivă concentraţia ionilor de hidrogen este prea mică, ionii RH_2^+ sau $RH^{\pm}$ vor ioniza mai departe până la echilibru şi nu va mai fi realizată condiţia punctului isoelectric potrivit căreia concentraţiile $RH_2^+ = R^-$. Pe aceste consideraţii se bazează o metodă pentru determinarea punctului isoelectric la amino-acizi: se adaugă mici cantităţi de amino-acid în soluţii (slab tamponate) cu pH-uri cunoscute. Dacă pH-ul uneia dintre aceste soluţii creşte, aceasta înseamnă că amfolitul reacţionează cu ioni de hidrogen; dacă pH-ul scade, amfolitul produce ioni de hidrogen; dacă pH-ul nu variază, aceasta dovedeşte că ionii RH_2^+ şi R^-, şi deci şi ionii H^+ şi HO^- există în soluţie în cantităţi echivalente. Deci, în acest caz, pH-ul soluţiei este egal cu punctul isoelectric al amfolitului.

9. Gradul de hidroliză. Sarea, AM, a unui acid slab, AH, cu o bază tare, M, disociază în soluţie apoasă diluată (ca toate sărurile), în întregime în ioni:

$$AM \rightleftarrows A^- + M^+ . \tag{59}$$

Pe de altă parte moleculele apei sunt parţial disociate conform ecuaţiei (25). In soluţie existând deci anionii, A^-, ai acidului slab şi ioni de hidrogen, se produce reacţia:

$$A^- + H^+ \rightleftarrows AH \tag{60}$$

şi rămân deci ioni HO^- liberi, în concentraţie cu atât mai mare cu cât acidul AH este un acid mai slab.

Aceste trei reacţii chimice dau, prin însumare, ecuaţia chimică a reacţiei de hidroliză a sării:

$$A^- (+M^+) + H_2O \rightleftarrows AH + HO^- (+M^+). \tag{61}$$

Legea maselor aplicată la reacţia (60) duce la ecuaţia (2). Pe de altă parte, produsul ionic al apei este redat prin ecuaţia (27). Este evident că mărimea a_{H^+} în aceste două ecuaţii are aceeaşi valoare. Inlocuind se obţine ecuaţia legii maselor aplicată la reacţia chimică (61)

$$\frac{a_{A^-} \cdot k_{H_2O}}{a_{AH} \cdot a_{HO^-}} = K_a \tag{62}$$

sau

$$\frac{a_{AH} \cdot a_{HO^-}}{a_{A^-}} = \frac{k_{H_2O}}{K_a} = K_H. \tag{63}$$

Mărimea K_H, definită astfel, se numeşte *constanta de hidroliză*. Se va observa că ionul M^+ nu apare în expresia legii maselor, deoarece activitatea sa nu variază în reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuaţia chimică (61) se vede că la apariţia unui ion HO^- se formează şi o moleculă AH, deci :

$$a_{AH} = a_{HO^-}. \tag{64}$$

Ecuaţia (63) devine deci :

$$\frac{(a_{HO^-})^2}{a_{A^-}} = K_H \quad \text{sau} \quad a_{HO^-} = \sqrt{K_H \cdot a_{A^-}} \tag{65}$$

Din această ecuaţie rezultă că hidroliza este cu atât mai înaintată, adică activitatea ionilor hidroxil, a_{HO^-}, în soluţie, este cu atât mai mare, cu cât activitatea anionului acidului, a_{A^-}, este mai mică, deci cu cât soluţia este mai diluată. (In locul activităţilor se pot folosi în primă aproximaţie, şi în cazul acesta, concentraţiile componentelor respective ale sistemului.)

Este necesar uneori să se cunoască *gradul de hidroliză*, α_H, adică fracţiunea din numărul total de moli de AM, ce a suferit hidroliza. Din ecuaţia chimică (61) se vede că :

$$a_{HO^-} = \alpha_H \cdot a_{AM} \text{ şi deci : } a_{A^-} = (1 - \alpha_H)\, a_{AM}. \tag{66}$$

Introducând în ecuaţia (65) se obţine :

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{K_H}{a_{AM}}(1 - \alpha_H)} = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_a \cdot a_{AM}}(1 - \alpha_H)}. \tag{67}$$

Când gradul de hidroliză este mic ($\alpha_H < 0{,}01$), se poate neglija α_H ca termen aditiv pe lângă 1, obţinându-se astfel :

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{k_{H_2O}}{K_a \cdot a_{AM}}}. \tag{68}$$

Aşa dar, cunoscându-se constanta de disociere a unui acid, se poate afla gradul de disociere a unei sări a sa cu o bază tare, la o anumită activitate (respectiv concentraţie). Pentru sărurile bazelor slabe cu acizii tari sunt valabile ecuaţii analoage cu (63) şi (68) în care K_a se înlocueşte cu K_{baz}. Pe această cale sunt calculate majoritatea gradelor de hidroliză din tabelele VII-5-l.

10. Produs de solubilitate. Atunci când soluţia unui electrolit A_nB_m este în echilibru cu faza sa solidă, echilibrul este reprezentat prin expresia :

$$a^n_{A^+} \cdot a^m_{B^-} = k_s, \tag{69}$$

în care k_s este *produsul de solubilitate*. Legea aceasta se aplică exact în cazul sărurilor greu solubile, în care partea disolvată a electrolitului poate fi considerată complet ionizată. In acest caz, eroarea nu este mare dacă în loc de activităţi se folosesc în calcule concentraţii.

In cazul unui electrolit binar, de exemplu AgCl, cum $a_{Ag} = a_{Cl} = c$ (c fiind concentraţia de AgCl în moli la litru) este evident că :

$$k_s = c^2. \tag{70}$$

Se formează deci un precipitat, îndată ce produsul concentraţiilor celor doi ioni din soluţie depăşeşte valoarea k_s. Aşa dar, dacă se măreşte concentraţia unuia din ionii din soluţie, prin adăugirea unor soluţii cu ioni comuni (de exemplu $AgNO_3$ sau NaCl) se precipită o parte din sarea din soluţie (AgCl), aşa încât valoarea produsului de solubilitate, k_s, să rămână constantă. In tabela VII-5-m sunt redaţi produşii de solubilitate ai câtorva electroliţi greu solubili.

Scanned with OKEN Scanner

VII-6. POTENȚIALE ELECTROCHIMICE

VII-6-a. Forțe electromotoare, E, și formule ale câtorva pile electrice curente

Denumire	Pol(—)	Electrolit și depolarizant	Pol (+)	f.e.m. în volți
Acid cromic, pilă de	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,09$ ‖ $H_2O : H_2SO_4 : K_2Cr_2O_7 = 100 : 25 : 12$	C	2
Acid cromic, pilă de	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,09$ ‖ $H_2O : K_2Cr_2O_7 = 100 : 12$	C	2,03
Bunsen, pilă	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,09$ ‖ HNO_3 fumans	C	1,94
Bunsen, pilă	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,09$ ‖ HNO_3 $d = 1,38$	C	1,86
Bunsen, pilă umedă	Zn,amalg.	$H_2O : H_2SO_4 : K_2Cr_2O_7 = 100 : 37 : 16$ părți în greutate	C	2,3
Clorură de argint, pilă de	Zn	NH_4Cl — soluție 23% | $AgCl$	Ag	1,02
Cupron, pilă	Zn	NaOH—soluție 15...18% | CuO-Cu_2O	CuO-Cu_2O	0,85
Daniell, pilă	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,14$ ‖ $CuSO_4$ — soluție sat.	Cu	1,06
Daniell, pilă	Zn,amalg.	$ZnSO_4$ — soluție 5% ‖ $CuSO_4$ — soluție sat.	Cu	1,08
Daniell, pilă	Zn,amalg.	NaCl : H_2O = 1 : 4 în vol. ‖ $CuSO_4$ — soluție sat.	Cu	1,05
Grove, pilă	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,09$ ‖ HNO_3 fumans	Pt	1,93
Grove, pilă	Zn,amalg.	$ZnSO_4$ — soluție ‖ HNO_3 $d = 1,33$	Pt	1,66
Grove, pilă	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,136$ ‖ HNO_3 $d = 1,33$	Pt	1,79
Grove, pilă	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d = 1,14$ ‖ HNO_3 $d = 1,19$	Pt	1,66
Krüger, pilă	Zn	$ZnSO_4$ — soluție ‖ $CuSO_4$ — soluție	Pb-arămit	1,008
Lalande-Edison, pilă	Zn,amalg.	KOH — soluție 15...18% | $CuO + Cu_2O$	Cu	0,85
Lalande-Chaperon, pilă	Zn	KOH — soluție 30...40% | MnO_2	Fe	1,0
Leclanché, pilă	Zn,amalg.	NH_4Cl — soluție 10...20% | MnO_2	C	1,4
Leclanché, pilă uscată	Zn	NH_4Cl — soluție sat. | MnO_2	C	1,53
Meidinger, pilă	Zn,amalg.	$MgSO_4$ — soluție ‖ $CuSO_4$ — soluție sat.	Cu	1,07...1,14
Poggendorff, pilă	Zn,amalg.	1 p. H_2SO_4 : 12 p. H_2O ‖ 12 p. $K_2Cr_2O_7$ + 25 p. H_2SO_4	C	2,0
Volta, pilă	Zn,amalg.	1 p. H_2SO_4 : 12 p. H_2O	Cu	1,0
		Acumulatori		
Edison, acumulator	Fe(+HgO)	KOH — soluție 20%	Ni_2O_3	1,25
Main, acumulator	Zn,amalg.	H_2SO_4 $d \sim 1,1$	PbO_2	2,50
Plumb (Planté), acumulator de	Pb	H_2SO_4 $d = 1,15$	PbO_2	(2,6) 2 (1,85)
Regnier I, acumulator	Cu	$CuSO_4 + H_2SO_4$	PbO_2	1,68
Regnier II, acumulator	Zn,amalg.	$ZnSO_4$ — soluție ‖ H_2SO_4	PbO_2	2,36

‖ diafragmă; soluție = soluție; sat. = saturat.

Scanned with OKEN Scanner

VII-6-b. Pile normale

Pilă normală Weston

(—) Cd(Hg) (12,5 % Cd) | $CdSO_4 + {}^8/_3H_2O$ (sltic sat.) || Hg_2SO_4(s) | Hg (+)

Forţa electromotoare E între 0 şi 40 °C:

$E = 1{,}01830 - 4{,}06 \cdot 10^{-5} (t-20) - 9{,}5 \cdot 10^{-7} (t-20)^2 + 1 \cdot 10^{-8} (t-20)^3$ V.

Pila Clark

(—) ZnHg (sau amalg. Zn.) | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ || $HgSO_4$ | Hg (+).

Forţa electromotoare E între 0 şi 30 °C:

$E = 1{,}4325 - 0{,}00119 (t-15) - 0{,}7 \cdot 10^{-6} (t-15)^2$ V.

Forţa electromotoare în volţi la diferite temperaturi

Temp. °C	Pilă normală Weston	Pilă Clark	Temp. °C	Pilă normală Weston	Pilă Clark
0	1,0187	1,4487	17	$1{,}0184_1$	1,4300
5	1,0187	1,4436	18	$1{,}0183_8$	1,4828
10	1,0186	1,4382	19	$1{,}0183_4$	1,4275
15	$1{,}0184_8$	1,4324	20	$1{,}0183_0$	1,4263
16	$1{,}0184_5$	1,4312	25	$1{,}0180_7$	1,4198

In afară de aceste pile normale se utilizează şi o pilă *Weston* cu soluţie de sulfat de cadmiu saturată la +4 °C (aşa numita pilă *Weston* „nesaturată"); aceasta are un coeficient de temperatură foarte mic, dar nu este aşa de exact reproductibilă ca pila normală. Forţa electromotoare între $t = 10...30$ °C = 1,0187 volţi.

VII-6-c. Forţe electromotoare, E, şi formule ale unor pile de concentraţie

Concentraţiile sunt indicate fie în moli/litru de soluţie (C), fie în moli/litru de disolvant (m). Semnul + indică curgerea sarcinilor pozitive, în pilă, dela dreapta la stânga.

Formulă	E în mV
a. Pile de concentraţie fără transport	
Ag | AgCl solid | LiCl $m_1 = 1$ | Li_xHg | LiCl $m_2 = 0{,}1$ | AgCl solid | Ag	—116,8 (25°)
Ag | AgCl solid | NaCl $m_1 = 0{,}05$ | Na_xHg | NaCl $m_2 = 0{,}1$ | AgCl solid | Ag	+32,4 (25°)
0,2 | 0,1	—32,5 (25°)
1,0 | 0,1	—109,6 (25°)
2,0 | 0,1	—146,3 (25°)
4,0 | 0,1	—190,4 (25°)

VII-5-c (continuare)

Formulă	E în mV
Ag | AgCl solid KCl | K_xHg | KCl AgCl solid | Ag	
$m_1 = 0{,}01$ $m_2 = 0{,}1$	+109,1 (25°)
1,0 0,1	−105,7 (25°)
1,0 0,1	−95,8 (0°)
Ag | AgCl solid CsCl | Cs_xHg | CsCl AgCl solid | Ag	
$m_1 = 1{,}0$ $m_2 = 0{,}1$	−101,3 (25°)
K_xHg | KJ AgJ solid | Ag | AgJ solid KJ | K_xHg	
$m_1 = 0{,}002$ $m_2 = 0{,}02$	+111,5 (25°)
0,005 0,05	+110,8 (25°)
0,01 0,1	+109,3 (25°)
0,02 0,2	+108,7 (25°)
0,05 0,5	+108,2 (25°)
***b*. Pile de concentrație cu transport**	
K_xHg | KJ ‖ KJ | K_xHg	
$m_1 = 0{,}002$ $m_2 = 0{,}02$	+55,85 (25°)
0,01 0,1	+55,24 (25°)
0,02 0,2	+55,12 (25°)
0,05 0,5	+55,14 (25°)
Ag | AgJ solid KJ ‖ KJ AgJ solid | Ag	
$m_1 = 0{,}002$ $m_2 = 0{,}02$	+55,52 (25°)
0,01 0,1	+54,14 (25°)
Ca_xHg | $CaCl_2$ ‖ $CaCl_2$ | Ca_xHg	
$C_1 = 0{,}01$ $C_2 = 0{,}005$	+6,15 (30°)
0,005 0,0025	+6,59 (30°)
Ba_xHg | $BaCl_2$ | $BaCl_2$ ‖ Ba_xHg	
$C_1 = 0{,}01$ $C_2 = 0{,}005$	+7,00 (30°)
0,005 0,0025	+7,25 (30°)
Hg | HgCl solid HCl ‖ HCl HgCl solid | Hg	
$C_1 = 0{,}1$ $C_2 = 0{,}01$	−94,8 (25°)

Scanned with OKEN Scanner

VII-6-d. Potențiale singulare standard ale elementelor, în soluție acidă, la 25 °C

Reacție de semicelulă	E^0	Reacție de semicelulă	E^0	Reacție de semicelulă	E^0
$Li = Li^+ + e^-$	3,02	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	0,7620	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	—0,3448
$Cs = Cs^+ + e^-$	3,02	$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	0,71	$Cu = Cu^+ + e^-$	—0,522
$Rb = Rb^+ + e^-$	2,99	$Ga = Ga^{3+} + 3e^-$	0,52	$2J^- = J_2 + 2e^-$	—0,5345
$K = K^+ + e^-$	2,922	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	0,440	$2Hg = Hg_2^{2+} + 2e^-$	—0,7986
$Ba = Ba^{2+} + 2e^-$	2,90	$H_2 = 2H^+ (10^{-7}M) + 2e^-$	0,414	$Ag = Ag^+ + e^-$	—0,7995
$Sr = Sr^{2+} + 2e^-$	2,89	$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	0,4020	$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	—0,83
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	2,87	$In = In^{3+} + 3e^-$	0,340	$Hg = Hg^{2+} + 2e^-$	—0,854
$Na = Na^+ + e^-$	2,712	$Tl = Tl^+ + e^-$	0,3363	$2Br^- = Br_2 (liq.) + 2e^-$	—1,0652
$La = La^{3+} + 3e^-$	2,37	$Co = Co^{2+} + 2e^-$	0,277	$2Br^- = Br_2 (aq.) + 2e^-$	—1,087
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	2,34	$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	0,250	$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	circa —1,2
$H^- = \frac{1}{2} H_2 + e^-$	2,23	$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	0,136	$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$	—1,3583
$Ti = Ti^{2+} + 2e^-$	1,75	$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	0,126	$Au = Au^{3+} + 3e^-$	—1,42
$Be = Be^{2+} + 2e^-$	1,70	$Fe = Fe^{3+} + 3e^-$	0,036	$Au = Au^+ + e^-$	—1,68
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	1,67	$D_2 = 2D^+ + 2e^-$	0,0034	$2F^- = F_2 + 2e^-$	—2,85
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	1,05	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,000		

VII-6-e. Potențiale de oxido-reducție ale unor reacții de semicelulă între ioni cu valență variabilă, în soluție acidă, la 25 °C

Reacție de semicelulă	E^0	Reacție de semicelulă	E^0	Reacție de semicelulă	E^0
$Eu^{2+} = Eu^{3+} + e^-$	0,43	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	—0,771	$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$	—1,51
$Cr^{2+} = Cr^{3+} + e^-$	0,41	$Hg_2^{2+} = 2Hg^{2+} + 2e^-$	—0,910	$Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^-$	—1,61
$V^{2+} = V^{3+} + e^-$	0,20	$3Br^- = Br_3^- + 2e^-$	—1,05	$Pb^{2+} = Pb^{4+} + 2e^-$	—1,69
$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$	—0,15	$Tl^+ = Tl^{3+} + 2e^-$	—1,25	$Co^{2+} = Co^{3+} + e^-$	—1,84
$Cu^+ = Cu^{2+} + e^-$	—0,167	$Au^+ = Au^{3+} + 2e^-$	circa —1,29	$Ag^+ = Ag^{2+} + e^-$	—1,98
$3J^- = J_3^- + 2e^-$	—0,5355				

Scanned with OKEN Scanner

VII-6-f. Potențiale de oxido-reducție ale unor reacții de semicelulă, în soluție acidă, la 25 °C

Reacție de semicelulă	E^0	Reacție de semicelulă	E^0
$2H_2O + Th = ThO_2 + 4H^+ + 4e^-$	1,80	$H_2O + H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	0,20
$H_2O + Hf = HfO^{2+} + 2H^+ + 4e^-$	1,68	$J^- + Cu = CuJ + e^-$	0,187
$2H_2O + Zr = ZrO_2 + 4H^+ + 4e^-$	1,43	$J^- + Ag = AgJ + e^-$	0,151
$2H_2O + Ti = TiO_2$ (amorf) $+ 4H^+ + 4e^-$	0,95	$HCOOH$ (aq.) $= CO_2$ (g) $+ 2H^+ + 2e^-$	0,14
$2H_2O + Si = SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$	0,84	$H_2O + CH_3CHO$ (aq.) $= CH_3COOH$ (aq.) $+ 2H^+ + 2e^-$	0,13
$2H_2O + U = UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e^-$	0,82		
$J^- + Tl = TlJ + e^-$	0,765	$2NH_3OH^+ = N_2O + H_2O + 6H^+ + 4e^-$	0,05
$2Cl^- + Cr = CrCl_2^- + 3e^-$	0,74	$2J^- + 2Hg = Hg_2J_2 + 2e^-$	0,0405
$3H_2O + B = H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^-$	0,73	$4J^- + Hg = HgJ_4^{2-} + 2e^-$	0,04
$5H_2O + 2Ta = Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^-$	0,71	PH_3 (g) $= P + 3H^+ + 3e^-$	0,04
H_2Te (aq.) $= Te + 2H^+ + 2e^-$	0,69	$H_2O + HCHO$ (aq.) $= HCOOH$ (aq.) $+ 2H^+ + 2e^-$	0,01
$Br^- + Tl = TlBr + e^-$	0,658		
$5H_2O + 2Nb = Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e^-$	0,62	$2J^- + Cu = CuJ_2^- + e^-$	0,00
$H_2O + H_3PO_2 = H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^-$	0,59	$2S_2O_3^{2-} + Ag = Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^-$	—0,01
$Cl^- + Tl = TlCl + e^-$	0,557	$Br^- + Cu = CuBr + e^-$	—0,033
$AsH_3 = As + 3H^+ + 3e^-$	0,54	$2Br^- + Cu = CuBr_2^- + e^-$	—0,05
$H_2C_2O_4$ (aq.) $= 2CO_2$ (g) $+ 2H^+ + 2e^-$	0,49	$Br^- + Ag = AgBr + e^-$	—0,073
$3H_2O + P = H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^-$	0,49	$H_2O + Ti^{3+} = TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	circa —0,1
$2J^- + Pb = PbJ_2 + 2e^-$	0,365	$Cl^- + Cu = CuCl + e^-$	—0,124
H_2Se (aq.) $= Se + 2H^+ + 2e^-$	0,36	$2Br^- + 2Hg = Hg_2Br_2 + 2e^-$	—0,1397
$SO_4^{2-} + Pb = PbSO_4 + 2e^-$	0,355	$H_2S = S + 2H^+ + 2e^-$	—0,141
$2H_2O + P = H_3PO_2 + H^+ + e^-$	0,29	$4H_2O + Re = ReO_4^- + 8H^+ + 7e^-$	—0,15
$2Br^- + Pb = PbBr_2 + 2e^-$	0,280	$4Cl^- + Bi = BiCl_4^- + 3e^-$	—0,16
$H_2O + \frac{1}{2} C_2N_2$ (g) $= HCNO + H^+ + e^-$	0,27	$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$	—0,17
$2Cl^- + Pb = PbCl_2 + 2e^-$	0,268	$2Cl^- + Cu = CuCl_2^- + e^-$	—0,19
$2H_2O + HS_2O_4^- = 2H_2SO_3 + H^+ + 2e^-$	0,23		

Scanned with OKEN Scanner

VII-6-h. Supravoltaje

VII-6-h$_1$. Supravoltaje ale hidrogenului, la diverși electrozi și la diverse densități de curent, la 25 °C, în volți

(Electrolit : H_2SO_4 2N)

Electrod	amperi/cm²					Electrod	amperi/cm²				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0		0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Alamă	0,50	0,65	0,91	1,23	1,25	Mercur	0,9	1,04	1,07	1,1	1,12
Aluminiu	0,56	0,83	1,0	1,24	1,29	Monel	0,28	0,38	0,62	0,86	1,07
Argint	0,47	0,76	0,88	1,03	1,09	Nichel	0,56	0,75	1,05	1,21	1,24
Aur	0,24	0,39	0,59	0,77	0,80	Paladiu	0,12	0,3	0,7	1,0	1,0
Bismut	0,78	1,05	1,14	1,21	1,23	Platină platinată	0,015	0,03	0,04	0,05	0,05
Cadmiu	0,98	1,13	1,22	1,25	1,25	Platină lucioasă	0,024	0,07	0,29	0,57	0,68
Carbon	—	0,70	0,9	1,1	1,17	Plumb	0,52	1,09	1,18	1,24	1,26
Cupru	0,48	0,58	0,8	1,19	1,25	Staniu	0,86	1,08	1,22	1,24	1,23
Fer	0,40	0,56	0,82	1,26	1,29	Telur	0,4	0,45	0,48	0,54	0,6
Grafit	0,60	0,78	0,98	1,17	1,22	Zinc	0,72	0,75	1,06	1,20	1,23

VII-6-h$_2$. Supravoltaje ale oxigenului, la diverși electrozi și la diverse densități de curent, la 25 °C, în volți

(Electrolit : KOH 1N)

Electrod	amperi/cm²					Electrod	amperi/cm²				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0		0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Argint	0,58	0,73	0,98	1,08	1,13	Nichel lucios	0,35	0,52	0,73	0,82	0,85
Aur	0,67	0,96	1,24	1,53	1,63	Nichel buretos	0,41	0,56	0,69	0,74	0,76
Cupru	0,42	0,58	0,66	0,74	0,79	Platină platinată	0,40	0,52	0,64	0,71	0,77
Grafit	0,53	0,9	1,09	1,19	1,24	Platină lucioasă	0,72	0,85	1,28	1,43	1,49

Scanned with OKEN Scanner

VII-6-h_3. Supravoltaje ale clorului, la diverşi electrozi şi la diverse densităţi de curent, la 25 °C, în volţi

(Electrolit : soluţie saturată de NaCl sau KCl)

Electrod	amperi/cm²				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
Grafit	—	—	0,25	0,42	0,5
Platină platinată	0,006	0,016	0,026	0,05	0,08
Platină lucioasă	0,008	0,03	0,054	0,16	0,24

VII-6-h_4. Supravoltaje ale bromului, la diverşi electrozi şi la diverse densităţi de curent, la 25 °C, în volţi

(Electrolit : soluţie saturată de NaBr sau KBr)

Electrod	amperi/cm²			
	0,01	0,1	0,5	1,0
Grafit	0,002	0,027	0,16	0,33
Platină platinată	0,002	0,012	0,07	0,2
Platină lucioasă	0,002	—	0,26	0,4

VII-6-h_5. Supravoltaje ale iodului, la diverşi electrozi şi la diverse densităţi de curent, la 25 °C, în volţi

(Electrolit : soluţie saturată de NaJ sau KJ)

Electrod	amperi/cm²			
	0,01	0,1	0,5	1,0
Grafit	0,013	0,1	0,4	0,8
Platină platinată	0,006	0,03	0,09	0,2
Platină lucioasă	0,004	0,03	0,12	0,22

Note la tabela VII-6. Potenţiale la electrozi

1. Definiţii. O *pilă electrică* sau un *element voltaic* (sau o celulă voltaică) se compune din doi electrozi astfel uniţi între ei încât, atunci când sunt legaţi printr'un conductor metalic exterior, trece prin acesta un curent electric. Fiecare *electrod* este compus dintr'un conductor electronic şi un conductor electrolitic, în contact cu el; la suprafaţa de contact dintre aceste două faze, se stabileşte o diferenţă de potenţial numită *potenţialul electrodului.* Dacă nu există alte diferenţe de potenţial în pilă, *forţa electromotoare* (f.e.m.) a acesteia este egală cu suma algebrică a potenţialelor celor doi electrozi.

In timpul funcţionării pilei electrice au loc reacţii chimice la fiecare dintre electrozi; energia pilei este furnizată de energiile acestor reacţii chimice. Se numesc *pile chimice*, pilele în care se poate distinge o reacţie chimică globală, când se consideră toate reacţiile având loc la electrozi. Intr'un alt tip de pile, reacţia ce are loc la unul din electrozi decurge exact în sens invers la celălalt electrod; se produce totuşi o variaţie a energiei, din cauza diferenţei de concentraţie a electrolitului la cei doi electrozi. O asemenea pilă se numeşte o *pilă de concentraţie.* Energia pilei de concentraţie este produsă de transferul de materie dela o concentraţie la alta.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de *pilă ireversibilă* (pila Volta):

$$Zn \mid H_2SO_4 \text{ diluat} \mid Cu$$

Exemplu de pilă *reversibilă* (pila Daniell):

$$Zn \mid \text{sl. de } ZnSO_4 \parallel \text{sl. de } CuSO_4 \mid Cu$$

Cele două soluţii sunt separate printr'o diafragmă poroasă. Metalele nu sunt atacate până ce nu se stabileşte contactul electric extern între ele. Dacă se introduce în circuitul exterior al unei pile reversibile, o f.e.m. egală cu aceea a pilei, nu trece curent prin aceasta, nu se produce nicio reacţie chimică la electrozi. Dacă f.e.m. exterioară este micşorată cu o cât. infinitezimală, pila produce curent şi are loc o reacţie chimică, transformându-se cantităţi de substanţe ce variază proporţional (după legea lui Faraday, v. notele la tabelele VII-4) cu cantitatea de curent produsă. Dacă f.e.m. exterioară este mărită cu o cât. infinitezimală, curentul trece în sens invers şi, în pilă, are loc reacţia exact inversă (electroliză).

Electrozii care compun o pilă reversibilă trebue, ei înşişi, să fie *electrozi reversibili*. Se disting mai multe tipuri de asemenea electrozi. Se numesc „electrozi de categoria I'', electrozii în care un metal este în contact cu proprii săi ioni.

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e.$$

Din aceeaşi categorie fac parte şi electrozii de gaz, de exemplu electrozii de hidrogen, oxigen şi halogeni, în contact cu ioni de hidrogen, hidroxil sau halogen. Cum, în acest din urmă caz, electrodul nu este conductor şi uneori este chiar gazos, se utilizează pentru a face contact electric un metal neatacabil, fin divizat, care intră repede în echilibru cu hidrogenul, oxigenul etc., de exemplu negru de platină, depus electrolitic pe o lamă de platină. In cazul când electrodul este un metaloid, reacţia chimică care are loc este (în cazul oxigenului):

$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightleftarrows 2HO^- .$$

„Electrozii de categoria II'' sunt compuşi dintr'un metal, o sare greu solubilă a acestui metal şi o sare dublă a aceluiaşi anion. Un exemplu comun este electrodul de argint, clorură de argint solidă şi o soluţie a unei cloruri solubile, sau acid clorhidric:

$$Ag \mid AgCl\ (s) \text{ sl. de } HCl.$$

Electrodul se comportă reversibil faţă de anionul comun, în cazul de mai sus faţă de ionul de clor. Reacţia la electrod constă în trecerea metalului în soluţie sub formă de ioni şi în combinarea acestuia cu anioni ai electrolitului spre a forma sarea insolubilă (sau reacţia inversă). Astfel, pentru electrodul de Ag—AgCl, reacţiile vor fi:

$$Ag\ (s) \rightleftarrows Ag^+ + e$$

şi

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\ (s),$$

aşa că reacţia globală, scrisă pentru comoditate în sens opus, este:

$$AgCl\ (s) + e \rightleftarrows Ag\ (s) + Cl^- .$$

Reacţia aceasta este echivalentă cu reacţia la electrodul de clor gazos:

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^- ,$$

considerându-se clorura de argint ca sursă de clor. In realitate electrodul de Ag—AgCl este echivalent, din punct de vedere termodinamic, cu un electrod de clor, în care clorul se află la o presiune egală cu presiunea de disociere a clorurii de argint în clor şi argint, la temperatura experienţei. Asemenea electrozi sunt utili pentru a obţine electrozi reversibili faţă de anioni, cum sunt cei de sulfat şi de oxalat, ce nu se pot obţine ca electrozi de gaze.

Un alt tip de electrod reversibil, numit *electrod de oxido-reducţie*, este compus dintr'un metal neatacabil, aur sau platină, cufundat într'o soluţie conţinând forma oxidată şi forma redusă a unui sistem de oxido-reducţie, de exemplu Sn^{4+} şi Sn^{2+}

Scanned with OKEN Scanner

sau $(FeCN)_6^{3-}$ şi $Fe(CN)_6^{4-}$. Metalul serveşte numai ca un conductor pentru stabilirea contactului electric, la fel ca la electrodul de gaz. Reacţia la electrodul de oxido-reducţie este fie o oxidare a stării reduse, fie o reducere a stării oxidate, după sensul curentului :

$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e$$

sau în general

$$\text{starea redusă} \rightleftarrows \text{starea oxidată} + ne.$$

Pentru a se comporta reversibil şi reacţia să poată decurge în ambele sensuri, sistemul trebue să conţină substanţa atât în stare oxidată cât şi în stare redusă.

Nu există o deosebire esenţială între electrodul de categoria I şi electrodul de oxido-reducţie; într'un sistem conţinând un metal M şi ionii săi M^+, primul reprezintă starea redusă, iar cei din urmă starea oxidată. La fel, în cazul unui electrod anionic, de exemplu un electrod de ioni de clor şi clor, ionii Cl^- sunt starea redusă iar moleculele Cl_2, starea oxidată.

2. Sensul curentului şi semnul pilei reversibile. Prin împreunarea într'un mod adecuat a doi electrozi reversibili, se obţine o pilă reversibilă. Într'o asemenea pilă, la unul dintre electrozi are loc o reacţie în care se produc electroni, iar la celălalt electrod o reacţie în care se consumă electroni. Electronii se deplasează, dela primul electrod la cel de al doilea, prin circuitul exterior, metalic, al pilei.

Orice electrod reversibil poate produce sau poate consuma electroni; dacă, într'un anumit caz particular, un electrod produce sau consumă electroni, aceasta depinde de natura celuilalt electrod, cu care este cuplat în pilă. Aşa, de exemplu, electrodul Ag—AgCl—sl̦ie de KCl consumă electroni, când este cuplat cu electrodul Zn—$ZnSO_4$, dar funcţionează ca sursă de electroni când formează o pilă împreună cu electrodul Ag—sl̦ie de $AgNO_3$.

Prin convenţie, f.e.m. a unei pile se consideră pozitivă, atunci când ecuaţia chimică este astfel formulată încât ionii pozitivi trec spontan dela stânga la dreapta şi ionii negativi dela dreapta la stânga. Este uşor de văzut că, în conductorul exterior, electronii circulă în acelaşi sens, adică electrodul din stânga este donor, iar cel din dreapta este acceptor de electroni. Prin convenţie, ecuaţia chimică globală a unei pile se formulează astfel, încât să fie împlinită condiţia de mai sus pentru o f.e.m. pozitivă. (Este important să se noteze că, în multe tratate, se foloseşte o convenţie opusă celei adoptate aici.)

Aşa, de exemplu, în pila Daniell :

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 \text{ aq.} \parallel CuSO_4 \text{ aq.} \mid Cu\ (+)$$

electrodul din stânga este donorul de electroni (polul —). Aici are loc reacţia :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e,$$

iar electrodul din dreapta este acceptorul de electroni (polul +) :

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu.$$

Reacţia completă este deci :

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu.$$

Astfel scrisă (simbolurile reprezentând câte un atom-gram, respectiv un ion-gram) ecuaţia este valabilă pentru trecerea prin pilă, a unei cantităţi de electricitate de doi faraday. Cum ionul de zinc provine din sulfat de zinc şi ionul cupric din sulfat de cupru, reacţia se scrie uneori şi aşa :

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu.$$

F.e.m. a acestei pile depinde şi de concentraţia ionilor de zinc şi de cupru şi, deaceea, de multe ori este necesar să se exprime şi concentraţiile electroliţilor, de exemplu :

$$Zn + CuSO_4\ (m_1) = ZnSO_4\ (m_2) + Cu,$$

în care m_1 şi m_2 sunt molalităţile sulfatului de cupru şi a sulfatului de zinc.

In tabela VII-6-a sunt redate f.e.m. şi compoziţiile câtorva pile electrice curente.

3. Pile normale. Despre metodele pentru măsurarea f.e.m. a unei pile se vor consulta tratatele de electrochimie. Aceste metode folosesc *pile normale* (numite şi *pile standard*) cu f.e.m. foarte exact cunoscută.

In tabela VII-6-b sunt redate compoziţiile şi f.e.m. ale celor mai obişnuite pile normale.

4. Variaţia energiei libere şi a entalpiei în pile reversibile. Studiul pilelor reversibile este deosebit de important fiindcă permite verificarea principiului II al termodinamicii, aplicabil tuturor proceselor reversibile. Dacă f.e.m. a unei pile electrice este E volţi, iar reacţia având loc este însoţită de trecerea a n faraday, adică a nF coulombi, în care F este circa 96 500, atunci travaliul produs de pilă este de nFE volt-coulombi sau jouli. Dacă pila este reversibilă, atunci travaliul reprezintă *travaliul maxim*. Acest travaliu al pilei reversibile este egal cu *variaţia energiei libere*, ΔG, ce însoţeşte reacţia chimică, deci :

$$\Delta G = -nFE. \tag{1}$$

Dacă se înlocueşte în ecuaţia Gibbs-Helmholtz (v. notele VI-12, ecuaţia 26), care poate fi scrisă şi în forma :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right), \tag{2}$$

se obţine :

$$-nFE = \Delta H - nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right), \tag{3}$$

de unde :

$$\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right),$$

$$= -nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)\right]. \tag{4}$$

ΔH, în ecuaţiile de mai sus, reprezintă variaţia entalpiei (conţinutului caloric la presiune constantă) în reacţia chimică având loc în pilă. Această mărime poate fi deci aflată, cu ajutorul ecuaţiei (4); este necesar să se cunoască f.e.m. a pilei şi variaţia acesteia cu temperatura (coeficientul de temperatură al pilei, $\partial E/\partial T$). Pentru următoarele patru reacţii de pilă :

1. $Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$
2. $Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$
3. $Ag + {}^1/_2Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$
4. $Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$

variaţiile entalpiilor, determinate prin f.e.m. şi prin măsurători calorice, sunt :

Reacţia	E	$\partial E/\partial T$	ΔH în kcal prin :	
			f.e.m.	caloric
1	1,015 (0°)	$-4{,}02\cdot10^{-4}$	−51,99	−52,05
2	0,1880 (25°)	$-4{,}80\cdot10^{-4}$	−15,25	−14,65
3	0,0455 (25°)	$+3{,}38\cdot10^{-4}$	+1,275	+1,90
4	0,4900 (25°)	$-1{,}86\cdot10^{-4}$	−25,17	−24,17

Cum determinările f.e.m sunt mult mai exacte decât măsurătorile calorice, datele aflate pe această cale sunt mai sigure.

5. Pile de concentraţie. Intr'o pilă compusă dintr'un electrod de hidrogen şi un electrod de argint-clorură de argint, în acid clorhidric :

$$H_2\,(1\text{ atm}) \mid HCl\text{ aq. }(c)\ AgCl\ (s) \mid Ag$$

la electrodul din stânga se disolvă hidrogen, formând ioni de hidrogen, iar la electrodul din dreapta se disolvă clorură de argint şi se depune argint. Reacţiile sunt deci :

$$^1/_2H_2\ (1\text{ atm}) = H^+ + e$$

şi

$$AgCl\ (s) + e = Ag + Cl^-\ ,$$

iar reacţia globală este :

$$^1/_2H_2\ (1\text{ atm}) + AgCl\ (s) = HCl\ (c) + Ag,$$

deoarece ionii H^+ şi Cl^- se formează în soluţie de acid clorhidric de concentraţie c.

Dacă se unesc, în opoziţie, două pile de acest fel, conţinând acid clorhidric la concentraţiile c_1 şi c_2 şi având f.e.m. E_1 şi E_2, se obţine *o pilă de concentraţie fără transport.*

$$[H_2\ (1\text{ atm}) \mid HCl\ (c_1)\ AgCl\ (s) \mid Ag \mid AgCl\ (s)\ HCl\ (c_2) \mid H_2\ (1\text{ atm}).$$

F.e.m. a acestei pile este egală cu $E_1 - E_2$. Reacţia în pila din stânga, la trecerea unui faraday, va fi :

$$^1/_2H_2\ (1\text{ atm}) + AgCl\ (s) = HCl\ (c_1) + Ag,$$

iar reacţia în pila din dreapta va fi inversa acesteia :

$$HCl\ (c_2) + Ag = {}^1/_2H_2\ (1\text{ atm}) + AgCl\ (s).$$

Rezultatul global, la trecerea unui faraday de elcctricitate prin toată pila, va fi : *1.* transferul de H_2 gaz, dela electrodul din marginea stângă, la electrodul din marginea dreaptă ; *2.* transferul de AgCl din stânga în dreapta şi *3.* transferul de HCl dela concentraţia c_1 la concentraţia c_2. Cum energiile libere parţiale (numite şi potenţiale chimice şi notate cu μ) ale hidrogenului gazos şi ale clorurii de argint în fază solidă rămân neschimbate, variaţia energiei libere, ΔG, a acestei pile de concentraţie se datoreşte numai dispariţiei unui mol de acid clorhidric, adică a unui mol de ioni de hidrogen şi a unui mol de ioni de clor, dela concentraţia c_1 şi apariţia acestor cantităţi la concentraţia c_2. Prin urmare :

$$\Delta G = [(\mu_{H^+})_1 - (\mu_{H^+})_2] + [(\mu_{Cl^-})_1 - (\mu_{Cl^-})_2], \tag{5}$$

în care μ_{H^+} şi μ_{Cl^-} sunt energiile libere parţiale ale ionilor H^+ şi Cl^-, iar indicii 1 şi 2 se referă la concentraţiile c_1 şi c_2. Se admite că, în fiecare din cele două pile parţiale, cantităţile de acid clorhidric sunt atât de mari încât transferul de HCl dintr'o pilă în alta nu produce o variaţie apreciabilă a concentraţiei. Urmează deci că variaţia energiei libere totale a pilei este datorită numai variaţiei energiilor libere parţiale a ionilor transferaţi.

Aplicând definiţia conceptului de activitate (v. notele VII-12, ecuaţia 34), ecuaţia (5) devine :

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} + RT \ln \frac{(a_{Cl^-})_1}{(a_{Cl^-})_2} = RT \ln \frac{(a_{H^+})_1\,(a_{Cl^-})_1}{(a_{H^+})_2\,(a_{Cl^-})_2}, \tag{6}$$

în care a_{H^+} şi a_{Cl^-} sunt activităţile ionilor de hidrogen şi clor.

Introducând valorile ecuaţiei (1) (şi observând că, în acest caz $n=1$) se ajunge la :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2\,(a_{Cl^-})_2}{(a_{H^+})_1\,(a_{Cl^-})_1}\ . \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se notează cu a_1 și a_2 activitățile *medii* (v. definiția în notele le tabelele VII-5, ecuația 8) ale acidului clorhidric, în cele două soluții și se înlocuește E prin valoarea ei, se obține :

$$E_1 - E_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \tag{8}$$

F.e.m. a unei asemenea pile de concentrație fără transport (adică o pilă în care transportul de ioni are loc *indirect*) este determinată de concentrațiile relative ale celor două soluții, sau mai exact de activitățile medii ale electrolitului respectiv, în cele două soluții.

Expresia generală pentru f.e.m. a unei asemenea pile este :

$$E = E_1 - E_2 = \pm \frac{n}{n_+} \cdot \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \tag{9}$$

în care n este numărul total de ioni, n_+ și n_- sunt numerele de ioni pozitivi și negativi formați la ionizarea unei molecule de electrolit, iar z_+ sau z_- este valența ionului față de care electrozii externi sunt reversibili.

Dacă într'una din cele două soluții, de exemplu în c_2, activitatea ionilor este egală cu unitatea, f.e.m. a semicelulei respective se poate nota cu E^0, iar ecuația (8) devine :

$$E - E^0 = -\frac{2RT}{F} \ln a. \tag{10}$$

Dacă m este molalitatea electrolitului în soluția cu activitatea a și aceasta dă o f.e.m. egală cu E în semicelula respectivă, atunci adunând $(2RT/F) \ln m$, la ambii membri ai ecuației (10) se obține (v. și notele la tabelele VII-5) :

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m - E^0 = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{a}{m} = -\frac{2RT}{F} \ln \gamma. \tag{11}$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate deci determina coeficientul de activitate mediu, γ, al unui electrolit (v. notele la tabelele VII-5). Forța electromotoare E, a pilei de concentrație fără transport, se măsoară pentru orice valoare a molalității m, iar E^0 poate fi evaluat din faptul că, la diluție infinită, adică atunci când m este zero, coeficientul de activitate, γ, este egal cu unitatea.

Dacă două soluții ale aceluiași electrolit sunt în contact direct una cu alta, și dacă în fiecare dintre aceste soluții se introduc electrozi identici, reversibili față de unul dintre ionii electrolitului, se obține o *pilă de concentrație cu transport*. Așa, de exemplu, dacă din pila de mai sus se elimină sistemul AgCl | Ag | AgCl se obține o pilă :

$$H_2 \ (1 \text{ atm}) \mid HCl \ (c_1) \parallel HCl \ (c_2) \mid H_2 \ (1 \text{ atm}).$$

Cele două soluții de acid clorhidric sunt în contact direct și este deci posibil un transport de ioni dintr'o soluție în alta. Intr'o asemenea pilă există deci o *legătură lichidă* între cei doi electrozi.

Când un faraday trece prin pilă, un atom-gram de hidrogen se disolvă la electrodul din stânga, dând un ion-gram de ioni de hidrogen, în timp ce aceeași cantitate de ioni de hidrogen se descarcă la electrodul din dreapta, spre a da un atom-gram de hidrogen gaz. In timpul trecerii curentului, t_+ ioni-grame de ioni de hidrogen trec prin suprafața de despărțire dintre cele două soluții în direcția curentului, adică dela stânga la dreapta și simultan t_- ioni-grame de ioni de clor migrează în sens invers; n_+ și n_- sunt numerele de transport (v. notele la tabelele VII-2...VII-3) ale ionilor de hidrogen și de clor.

F.e.m. a pilei de mai sus este redată de ecuația :

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \tag{12}$$

iar formula generală pentru o pilă de concentraţie cu transport va fi :

$$E = \pm t_{\pm} \frac{n}{n_{\pm}} \frac{RT}{z_{\pm}F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \tag{13}$$

în care n reprezintă numărul de ioni ce iau naştere din electrolit, iar z reprezintă valenţa acestora, după cum s'a arătat în notele la tabelele VII-5.

In tabela VII-6-c sunt redate formulele câtorva pile de concentraţie, cu şi fără transport, precum şi valorile forţelor electromotoare respective.

Variaţia energiei libere ce are loc într'o pilă cu transport se compune din două părţi, una datorită reacţiilor la electrozi, iar cealaltă trecerii ionilor prin suprafaţa dintre cele două soluţii. Aşa dar, atunci când două soluţii ale aceluiaşi electrolit sau a doi electroliţi diferiţi vin în contact, apare o diferenţă de potenţial la „legătura" dintre aceste soluţii. Aceste potenţiale se numesc *potenţiale de legătură lichidă* sau *potenţiale de difuziune*. Despre metodele de calcul al acestor potenţiale, v. tratatele de electrochimie.

In practică, potenţialele de difuziune se elimină printr'o aşa zisă *punte salină*. Pentru realizarea acesteia se intercalează, între soluţiile celor doi electroliţi, o soluţie saturată a unui electrolit având un ion comun cu fiecare dintre aceşti electroliţi, de exemplu :

$$Hg \mid Hg_2Cl_2\ (s)\ 0{,}1\ N\ HCl \parallel xN\ KCl \parallel 0{,}1N\ KCl,\ Hg_2Cl_2\ (s) \mid Hg.$$

Soluţia saturată de KCl are, faţă de ambii electroliţi, potenţiale de difuziune numeric aproximativ egale şi de semn contrar, care astfel se compensează.

6. Potenţiale la electrozi. Dacă toate substanţele care iau parte la reacţia chimică *dintr'o pilă reversibilă* se află în starea lor standard, adică la activitate unitară, atunci f.e.m. a acestei pile are valoarea standard E^0. Dacă reacţia respectivă are loc la trecerea a n faraday, atunci, conform ecuaţiei (1), variaţia energiei libere ΔG^0 este egală cu $-nFE^0$. Ţinând seama de notele VI-12 ecuaţia (25), va fi valabilă egalitatea :

$$-\Delta G^0 = nFE^0 = RT \ln K, \tag{14}$$

în care K este constanta de echilibru a reacţiei din pilă.

Dacă substanţele din pilă se găsesc la concentraţii, respectiv activităţi, diferite de cele standard, f.e.m. a pilei este E, iar variaţia corespunzătoare a energiei libere, ΔG, va fi egală cu $-nFE$. Pentru reacţia următoare, având loc în pilă :

$$aA + bB + \ldots = rR + sS + \ldots,$$

variaţia energiei libere (conform notelor VI-12, ecuaţia 42) este :

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{(a_R)^r\ (a_S)^s}{(a_A)^a\ (a_B)^b} \tag{15}$$

şi prin urmare :

$$nFE = nFE^0 - RT \ln \frac{(a_R)^r\ (a_S)^s}{(a_A)^a\ (a_B)^b}, \tag{16}$$

de unde :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_R)^r\ (a_S)^s}{(a_A)^a\ (a_B)^b}. \tag{17}$$

Aceasta este ecuaţia generală a f.e.m. a unei pile chimice reversibile, în care substanţele iniţiale şi finale se găsesc la activităţile arbitrare a_A, a_B ... şi a_R, a_S...

Cum constanta E^0 este funcţie de constanta de echilibru a reacţiei, ea poate fi considerată ca egală cu diferenţa dintre două constante, E_1^0 şi E_2^0, caracteristice ale

celor două reacții având loc la electrozii separați. Deasemenea fracțiunea activităților poate fi despărțită în două părți corespunzătoare, așa că ecuația (17) poate fi scrisă :

$$E = \left(E_1^0 - \frac{RT}{nF} \ln \sum \ln a_1^{n_1}\right) - \left(E_2^0 - \frac{RT}{nF} \ln \sum \ln a_2^{n_2}\right) \tag{18}$$

în care a_1 și a_2 sunt termenii de activități corespunzând celor doi electrozi, iar n_1 și n_2 sunt numerele de molecule sau de ioni implicați în reacțiile din pilă. In sfârșit f.e.m. reală a pilei poate și ea fi considerată ca suma potențialelor electrozilor. Dacă se reprezintă aceste potențiale prin E_1 și E_2, este evident că acestea sunt egale cu cele două cantități scrise în paranteză în ecuația (18). In consecință, potențialul unui electrod este redat de expresia generală :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum \ln a^n, \tag{19}$$

în care E^0 sau *potențialul standard singular* al electrodului este potențialul acestui electrod atunci când toate substanțele au activitatea egală cu unitatea, adică se află în starea standard.

Exemplu. In cazul următoarei pile reversibile :

$$H_2\,(1\text{ atm}) \mid HCl\ (c)\ AgCl\ (s) \mid Ag$$

în care la trecerea unui faraday are loc reacția :

$$^1/_2H_2\ (1\text{ atm}) + AgCl\ (s) = H^+ + Cl^- + Ag\ (s)$$

forma potrivită a ecuației (17) va fi :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})\,(a_{Cl^-})\,(a_{Ag})}{(a_{H_2}^{1/2})\,(a_{AgCl})}. \tag{20}$$

Reacțiile individuale, la electrozi, fiind :

(1) $^1/_2H_2\ (1\text{ atm}) = H^+ + e$

și

(2) $AgCl\ (s) + e = Ag\ (s) + Cl^-$

ecuația (20) poate fi scindată în :

$$E = \left(E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}}\right) - \left(E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{(a_{Ag})\,(a_{Cl^-})}\right), \tag{21}$$

de unde :

$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} \tag{22a}$$

și :

$$E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{(a_{Ag})\,(a_{Cl^-})}. \tag{22b}$$

Starea standard a hidrogenului este gazul ideal la presiunea de 1 atm, iar stările standard ale argintului și clorurii de argint sunt stările solide (la 25 °C, v. notele VI-12); urmează deci, că în acest caz particular, a_{H_2}, a_{AgCl} și a_{Ag} sunt egale cu unitatea, așa că :

$$E_{(H_2,\,H^+)} = E^0_{(H_2,\,H^+)} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \tag{23a}$$

și

$$E_{(Ag,\,AgCl,\,Cl^-)} = E^0_{(Ag,\,AgCl,\,Cl^-)} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \tag{23b}$$

în care termenii E^0 sunt potenţialele standard ale electrozilor de H_2 (1 atm) şi Ag (s) (AgCl) (s) (Cl^-). Aşa dar potenţialul fiecărui electrod depinde numai de o constantă caracteristică a sa şi de activitatea (respectiv de concentraţia) uneia din speciile de ioni luând parte la reacţie.

Rezultatele redate prin ecuaţia (23a şi b) se pot exprima într'o formă generală, aplicabilă electrozilor de orice tip. Dacă se folosesc termenii de „stare oxidată" şi „stare redusă", în sensul lor cel mai general, potenţialul unui electrod la care se petrece reacţia reversibilă:

$$\text{stare redusă} \rightleftarrows \text{stare oxidată} + n \text{ electroni}$$

este redat de expresia:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{stare oxidată})}{(\text{stare redusă})}. \tag{24}$$

Dacă unul dintre electrozi este compus din metalul M, cu valenţa z_+, reversibil faţă de ionii săi M^{z^+}, şi dacă a_{M^+} este activitatea ionilor din soluţia cu care metalul este în echilibru, atunci potenţialul acestui electrod este:

$$E_+ = E^0 - \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^+}. \tag{25a}$$

In mod analog, potenţialul unui electrod implicând substanţa A, în echilibru cu anionii A^{z^-}, va fi:

$$E_- = E^0 + \frac{RT}{z_- F} \ln a_{A^-}. \tag{25b}$$

Forma generală a acestei ecuaţii, pentru un electrod reversibil faţă de un singur ion cu valenţa $z_\pm$ şi activitatea a este:

$$E_\pm = E^0 \pm \frac{RT}{z_\pm F} \ln a. \tag{26}$$

Pentru scopuri practice, se introduc în această ecuaţie valorile pentru R (= 8,314 jouli) şi F (= circa 96.500 coulombi), precum şi modulul (2,303) pentru transformarea logaritmilor naturali în logaritmi zecimali.

Se obţine astfel:

$$E_\pm = E^0 \pm 1{,}9835 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z_\pm} \log a, \tag{27a}$$

sau aproximativ:

$$E_\pm = E^0 \pm 0{,}0002 \frac{T}{z_\pm} \log a. \tag{27b}$$

La temperatura folosită deobicei pentru măsurători electrochimice de 25 °C (T = 298,16 °K), ecuaţia (27) devine:

$$E_\pm = E^0 \mp \frac{0{,}05914}{z_\pm} \log a. \tag{28}$$

In calcule mai puţin exacte, se poate folosi în locul activităţii sau „concentraţiei ideale", a, concentraţia reală, C, exprimată deobicei în ioni-grame la litru de soluţie. Eroarea este cu atât mai mică, cu cât soluţia este mai diluată, ştiut fiind că la diluţie infinită, $C = a$.

7. Semnul potenţialului la electrozi. In practică nu se utilizează valorile absolute ale potenţialelor la electrozi, ci s'a creat o *scară arbitrară de hidrogen*. Se foloseşte ca punct zero, în această scară, un electrod de platină platinată, cufundat parţial într'o soluţie de ioni de hidrogen şi venind parţial în contact cu hidrogen gaz, H_2. Reacţia ce are loc la electrodul de hidrogen este:

$$1/2H_2 = H^+ + e.$$

Potenţialul acestui electrod este redat de ecuaţia (22a). Inlocuind activitatea hidrogenului gaz a_{H_2}, prin presiunea proporţională ei şi înglobând constanta de proporţionalitate în constanta E^0, ecuaţia poate fi scrisă şi în forma :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}, \qquad (29)$$

în care P_{H_2} reprezintă presiunea parţială a hidrogenului, în atmosfere.

Se defineşte *electrodul standard de hidrogen*, ca un electrod de hidrogen (ipotetic) în care activitatea ionilor de hidrogen este egală cu unitatea (la 20° sau 25 °C), iar presiunea parţială este egală cu 1 atm. Se atribue acestui electrod, prin convenţie, potenţialul zero ($E^0 = 0$) şi el serveşte ca punct zero al scării de hidrogen.

Toate *reacţiile la electrozi*, de felul reacţiei la electrodul de hidrogen formulat mai sus (numite şi *reacţii de semicelulă*, *semireacţii* sau *cupluri*) se formulează, prin convenţie, cu electronii în membrul drept al ecuaţiei chimice.

Dacă o reacţie de electrod are faţă de electrodul de hidrogen o valoare E^0 pozitivă, aceasta înseamnă că electrodul respectiv, în forma redusă, este un agent reducător mai puternic decât H_2. Aşa de exemplu :

$$Zn = Zn^{2+} + 2e \qquad E^0 = +0{,}762$$

înseamnă că reacţia :

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

decurge, în sensul în care este scrisă, cu un potenţial de 0,762 volţi. In mod asemănător, o valoare E^0 negativă înseamnă că electrodul, în formă oxidată, este un agent oxidant mai puternic decât H^+. Aşa de exemplu :

$$Cu = Cu^{2+} + 2e \qquad E^0 = -0{,}345$$

înseamnă că reacţia :

$$Cu^{2+} + H_2 = Cu + 2H^+$$

decurge, în sensul în care este scrisă, cu un potenţial de + 0,345 volţi.

După cum se vede, se atribue semnul pozitiv acelor reacţii la electrozi care decurg *spontan* în direcţia în care sunt scrise.

Influenţa activităţii (respectiv concentraţiei) ionilor din soluţie asupra potenţialului E al electrodului, pentru cazul când această activitate este diferită de unitate, se poate determina cu ajutorul ecuaţiilor (25), respectiv (28). Astfel atunci când E este pozitiv, valoarea sa creşte faţă de E^0 dacă a (respectiv C) < 1 şi descreşte dacă $a > 1$. Aşa de exemplu potenţialul la echilibru, E, al unui electrod de zinc, în contact cu o soluţie de 0,025 ion-grame la litru ioni de zinc, va fi :

$$E = 0{,}76 - \frac{0{,}0591}{2} \log 0{,}025 = 0{,}81 \text{ volţi.}$$

Când E este negativ, valoarea sa variază în sens invers cu concentraţia.

8. Electrozi de referinţă auxiliari. Determinarea potenţialului unui electrod comportă, în principiu, combinarea acestui electrod cu un electrod de hidrogen standard şi măsurarea f.e.m. a pilei rezultate. Din diverse motive tehnice se utilizează deobicei alţi electrozi de referinţă, al căror potenţial faţă de electrodul de hidrogen este cunoscut. Cel mai comun dintre aceşti electrozi este electrodul de calomel, constând din mercur în contact cu o soluţie de clorură de potasiu saturată cu calomel (în prezenţă de calomel solid). Soluţia de KCl se utilizează deobicei în una din cele trei concentraţii de mai jos. Aceşti electrozi au următoarele potenţiale, în volţi, faţă de electrodul normal de hidrogen, la temperaturi nu prea diferite de 25 °C :

$Hg, Hg_2Cl_2(s)$ 0,1N KCl ; $E = -0{,}3338 + 0{,}00007\ (t-25)$ V,

$Hg, Hg_2Cl_2(s)$ 1N KCl ; $E = -0{,}2800 + 0{,}00024\ (t-25)$ V,

$Hg, Hg_2Cl_2(s)$ KCl saturat ; $E = -0{,}2415 + 0{,}00076\ (t-25)$ V.

(Valorile acestea sunt determinate în raport cu electrodul de clorură de argint, descris în cele ce urmează.)

Pentru lucrări exacte se utilizează, în timpul din urmă, electrodul de clorură de argint, în special în pile conţinând cloruri, deci libere de potenţiale de legătură lichidă. Potenţialul acestui electrod se determină din f.e.m. a pilei :

$$H_2\ (1\ atm)\ |\ H^+Cl^-\ AgCl\ (s)\ |\ Ag.$$

Conform ecuaţiei (20), potenţialul acestei pile este :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})\,(a_{Cl^-}). \qquad (30)$$

fiindcă hidrogenul, argintul şi clorura de argint se află în stările lor standard. Inlocuind $(a_{H^+})\,(a_{Cl^-})$ prin a^2, în care a este activitatea medie (v. VII-5-n) a acidului clorhidric, ecuaţia (30) devine

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a,$$

identică cu ecuaţia (10) şi, în realitate, E^0 calculat pe calea schiţată acolo şi prin prezenta metodă are valori identice. F.e.m. standard a pilei de mai sus este 0,2224 la 25 °C, deci, conform convenţiei adoptate, potenţialul standard al electrodului :

$$Ag\ |\ AgCl\ (s)\ Cl^-\ (a_{Cl^-} = 1)\ \text{este}$$
$$E^0 = -0{,}2224\ \text{volţi la } 25°.$$

Pentru a calcula f.e.m. a acestui electrod la alte concentraţii de ioni de clor, se va ţine seama de activitatea acestora, folosind ecuaţia (23b).

Metodele folosite pentru confecţionarea acestor electrozi şi pentru determinarea cu ajutorul lor a potenţialelor standard ale diferitelor metale şi nemetale se vor citi în tratatele de specialitate.

9. Potenţiale singulare standard şi potenţiale de oxido-reducţie. In tabelele VII-6-d...g sunt compilate după cele mai recente date din literatură, pentru temperatura de 25 °C, potenţialele standard ale unui număr mai mare de reacţii. Se va observa că semnele potenţialelor din tabele corespund tendinţei electricităţii pozitive de a trece dela stânga la dreapta sau a electricităţii negative dela dreapta la stânga. Cu alte cuvinte, potenţialele din tabele înmulţite cu $-nF$ dau variaţia energiei libere standard a reacţiei :

$$\text{starea redusă} \rightarrow \text{starea oxidată} + ne$$

valoarea corespunzătoare pentru hidrogen fiind luată, arbitrar, egală cu zero.

După cum s'a arătat mai sus, la punctul 1, nu există o deosebire esenţială între electrozii de tipul metal—ioni metalici şi electrozii de oxido-reducţie. In general toate potenţialele standard, înregistrate în tabelele VII-6-d...g, sunt *potenţiale de oxidaţie*, întrebuinţându-se firește termenul de oxidaţie în sensul lui cel mai general. Potenţialele reacţiilor inverse, vor fi deci *potenţiale de reducţie*; acestea vor avea aceleaşi valori numerice, dar semnul inversat.

In practică se utilizează însă adesea termenul de *potenţial de oxido-reducţie* numai pentru potenţialele electrozilor de oxido-reducţie aşa cum aceştia au fost definiţi mai sus la punctul 1, păstrându-se termenul de *potenţiale singulare standard* pentru potenţialele elementelor în echilibru cu ionii lor. Deaceea, pentru a uşura folosirea tabelelor au fost înregistrate separat potenţialele singulare standard ale elementelor (tabela VII-6-d) şi potenţialele de oxido-reducţie (tabelele VII-6-e...g).

Pentru folosirea tabelelor VII-6-d...g este util să se amintească faptul că două reacţii de electrod (semi-reacţii) se pot scădea una din alta pentru a obţine o reacţie întreagă. In acest caz, potenţialul reacţiei întregi este egal cu diferenţa algebrică a potenţialelor celor două semireacţii. Exemplu :

$$\begin{array}{rl} Zn = Zn^{2+} + 2e & E^0 = \ \ 0{,}762 \\ 2Ag = 2Ag^+ + 2e & E^0 = -0{,}799 \\ \hline Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag & E^0 = \ \ 1{,}561. \end{array}$$

Deasemenea pentru utilizarea tabelelor VII-6-d...g este necesar să se noteze că reacţiile la care iau parte ioni hidroxil pot fi şi ele raportate la electrodul de hidrogen. Reacţia la electrodul de hidrogen, în soluţie bazică, are însă forma (v. deducţia mai departe):

$$H_2 + 2HO^- = 2H_2O + 2e \qquad E^0_{B,\,H^+} = 0{,}828.$$

Deaceea, potenţialele E^0 ale reacţiilor în soluţie bazică se notează cu E^0_B, spre a arăta că aceste potenţiale trebue adunate cu potenţialul bazic al hidrogenului pentru a obţine potenţialul reacţiei complete faţă de hidrogen. Exemplu:

$$Cl^- + 2HO^- = ClO^- + H_2O + 2e \qquad E^0_B = -0{,}94$$
$$ClO^- + H_2 = Cl^- + H_2O \qquad E^0 = 0{,}83 + 0{,}94$$
$$E^0 = 1{,}77.$$

Există un mare număr de semireacţii ale căror potenţiale sunt independente de concentraţia în acid a soluţiei. Acestea ar fi putut fi înregistrate într'o tabelă separată, dar s'a socotit mai practic să fie incluse în tabela pentru soluţii acide; câteva, dintre cele mai comune, au fost repetate şi în tabela pentru soluţii bazice.

10. Potenţiale standard şi constanta de echilibru. Conform ecuaţiei (14), între f.e.m. standard, E^0, a unei pile şi constanta de echilibru a reacţiei chimice din pilă, există relaţia:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \tag{31}$$

Cunoscându-se E^0 se poate deci calcula K şi invers.

Exemplu. In pila simbolizată prin formula:

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ aq.} \parallel CuSO_4 \text{ aq.} \mid Zn$$

are loc, la trecerea a doi faraday, următoarea reacţie:

$$Zn + Cu^{2+} \text{ aq.} = Zn^{2+} \text{ aq.} + Cu.$$

Din ecuaţia (31) rezultă că f.e.m. standard a acestei pile este:

$$E^0_{Zn,\,Cu} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}\, a_{Cu}}{a_{Zn}\, a_{Cu^{2+}}} \right)_e, \tag{32}$$

în care indicele e arată că activităţile implicate sunt valorile *la echilibru.* Cum cuprul şi zincul, în stare solidă, care alcătuesc electrozii, se află în stările lor standard, activităţile lor sunt egale cu unitatea şi deci:

$$E^0_{Zn,\,Cu} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right)_e. \tag{33}$$

Dacă se notează cu $E^0_{Zn,\,Zn^{2+}}$ şi $E^0_{Cu,\,Cu^{2+}}$ potenţialele singulare standard ale electrozilor de zinc şi cupru, în raport cu electrodul standard de hidrogen egal cu zero, atunci $E^0_{Zn,\,Zn^{2+}}$ este f.e.m. a pilei:

$$Zn \parallel Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 1) \parallel H^+(a_{H^+} = 1) \mid H_2\,(1 \text{ atm}),$$

iar $E^0_{Cu,\,Cu^{2+}}$ este f.e.m. a pilei:

$$Cu \mid Cu^{2+}\,(a_{Cu^{2+}} = 1) \parallel H^+(a_{H^+} = 1) \mid H_2\,(1 \text{ atm}).$$

In consecinţă, f.e.m. a pilei:

$$Zn \mid Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 1) \parallel Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}} = 1) \mid Cu$$

va fi egală, conform ecuaţiei (33), cu:

$$E^0_{Zn,\,Cu} = E^0_{Zn,\,Zn^{2+}} - E^0_{Cu,\,Cu^{2+}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right)_e. \tag{34}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducând valorile numerice din tabela VII-6-d, se obţine :

$$+ 0{,}762 - (-0{,}345) = \frac{0{,}0591}{2} \log \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right)_e,$$

de unde :

$$\left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right)_e = 1{,}7 \cdot 10^{37}.$$

Raportul activităţilor ionilor de zinc şi de cupru, la echilibru, este aproximativ egal cu raportul activităţilor concentraţiilor, în aceleaşi condiţii; după cum se vede, acest raport este extrem de mare. Rezultă de aici că, atunci când zincul metalic vine în contact cu o soluţie de ioni de cupru, zincul deplasează ionii de cupru din soluţie, până ce raportul $C_{Zn^{2+}}/C_{Cu^{2+}}$ este de ordinul 10^{37}; cu alte cuvinte, deplasarea merge dincolo de limita la care ionii de cupru mai pot fi decelaţi analitic în soluţie.

In general, cu cât diferenţa dintre potenţialele standard ale celor două metale, M_1 şi M_2, este mai mare, cu atât raportul activităţilor sau al concentraţiilor ionilor respectivi, la echilibru, va fi mai mare, cu atât mai complet va deplasa metalul M_1, cu potenţialul mai pozitiv, ionii metalului M_2, cu potenţial mai puţin pozitiv. O listă de potenţiale singulare standard, cum este aceea din tabela VII-6-d, arată deci şi ordinea în care metalele se pot deplasa, unele pe altele, din soluţie. O asemenea listă se mai numeşte şi *serie a tensiunilor* sau *serie electromotoare*. Nu este însă corect a spune că un metal situat mai jos în această serie nu deplasează un metal situat mai sus; o oarecare deplasare se produce întotdeauna până ce se ating concentraţiile de echilibru ale celor doi ioni din soluţie.

11. Electrodul de oxigen. Potenţialul electrodului de oxigen nu se poate determina direct prin măsurători de f.e.m., fiindcă acest electrod este ireversibil. Problema este de a determina f.e.m. a pilei :

$$H_2 \text{ (1 atm)} \mid H^+ (a_{H^+} = 1) \parallel HO^- (a_{HO^-} = 1) \mid O_2 \text{ (1 atm)},$$

în care, la trecerea a doi faraday, se petrece reacţia chimică :

$$H_2 \text{ (1 atm)} + {}^1/_2 O_2 \text{ (1 atm)} = H_2O \text{ (l)}.$$

După cum s'a arătat în alt loc (notele VI-12, exemplul de calcul 15*a*), energia liberă standard a acestei reacţii este :

$$\Delta G^0 = -56\,690 \text{ cal/mol}.$$

Pe de altă parte, conform ecuaţiei (14) :

$$\Delta G^0 = -2FE^0 = -RT \ln K,$$

în care E^0 este f.e.m. a pilei de mai sus, iar constanta de echilibru :

$$K = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}},$$

deoarece activitatea apei lichide este egală cu unitatea. In consecinţă (4,185 = factorul de convertire al caloriei în jouli) :

$$E^0 = \frac{-56\,690 \times 4{,}185}{2 \times 96\,500} = -1{,}229 \text{ volţi}.$$

Este important să se noteze că valoarea E^0 astfel calculată nu este potenţialul standard al electrodului de oxigen, ci este egală cu f.e.m. a pilei :

$$H_2 \text{ (1 atm)} \mid \text{apă pură} \mid O_2 \text{ (1 atm)}.$$

In această pilă, atât electrodul de hidrogen cât şi electrodul de oxigen sunt în contact cu *aceeaşi soluţie*, aceasta din urmă având activitatea apei pure. Dacă se mo-

difică activitatea ionilor de hidrogen din soluție, făcând-o egală cu unitatea, electrodul de hidrogen are în acest caz, prin convenție, potențialul zero, iar valoarea — 1,229 volți reprezintă potențialul electrodului :

$$H_2O\ (l),\ H^+\ (a_{H^+} = 1)\ |\ O_2\ (1\ atm),$$

adică a electrodului de oxigen în soluție acidă de activitate unitară. Deobicei, electrodul de oxigen se definește însă :

$$O_2\ (1\ atm)\ |\ HO^-(a_{HO^-} = 1),\ H_2O\ (l),$$

adică în raport cu o soluție conținând ioni hidroxil de activitate unitară.

Dacă se admite, pentru produsul ionic al apei, la 25 °C, valoarea :

$$a_{H^+} a_{HO^-} = 1{,}008 \times 10^{-14},$$

atunci — 1,229 volți este potențialul electrodului de oxigen, la 1 atm, când activitatea ionilor hidroxil este $1{,}008 \times 10^{-14}$. Potențialul standard, pentru activitatea unitară a ionilor hidroxil, derivă din :

$$E = E^0_{B,\,HO^-} + \frac{RT}{F} \ln a_{HO^-}$$

$$-1{,}229 = E^0_{B,\,HO^-} + 0{,}05914\ \log\ (1{,}008 \times 10^{-14}),$$

de unde potențialul electrodului de oxigen, într'o soluție de ioni hidroxil de activitate unitară, va fi :

$$E^0_{B,\,HO^-} = -0{,}401\ \text{volți}.$$

Această valoare odată cunoscută, se poate ușor calcula potențialul standard al electrodului de hidrogen, într'o soluție alcalină, cu activitate unitară a ionilor hidroxil :

$$E_{B,\,H^+} = 1{,}229 - 0{,}401 = 0{,}828\ \text{volți}.$$

Aplicând ecuația (39) sau (40) (v. mai departe) se poate calcula potențialul electrodului de hidrogen în apă pură, adică potențialul semireacției :

$$H_2 = 2H^+(10^{-7}\ M) + 2e.$$

Acesta este :

$$E_{H^+} = 0{,}059 \times 7 = 0{,}414\ \text{volți}.$$

Urmează de aici că un agent reducător cu un potențial mai pozitiv decât 0,414 volți poate libera hidrogen din apă curată, iar un agent reducător cu un potențial mai pozitiv decât 0,828 volți poate libera hidrogen dintr'o soluție molară de ioni hidroxil.

12. Potențiale de oxido-reducție. Potențialele reacțiilor de oxido-reducție se raportează la electrodul standard de hidrogen, întocmai ca potențialele singulare discutate mai sus. Astfel potențialul reacției de oxido-reducție :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$$

este, în realitate, potențialul pilei :

$$Pt\ |\ Fe^{2+},\ Fe^{3+}\ \|\ H^+\ (a_{H^+} = 1)\ |\ H_2\ (1\ atm).$$

Reacția chimică din această pilă este deci :

$$Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + 1/2H_2.$$

Conform ecuațiilor (17) și (24), f.e.m. a acestei pile va fi :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}\, a^{1/2}_{H_2}}{a_{Fe^{2+}}\, a_{H^+}}.$$

Cum însă, prin convenție, activitățile hidrogenului gaz și a ionului de hidrogen sunt egale cu unitatea, ecuația aceasta se reduce la :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \qquad (35)$$

Potențialul de oxido-reducție, E, este deci determinat de raportul activităților stărilor odixate și reduse. Potențialul standard E^0 este egal cu potențialul E pentru un sistem în care ambele stări au activități unitare.

În unele cazuri sunt implicați în reacția de oxido-reducție anioni și cationi ai aceluiași metal și deci ecuația potențialului la electrod cuprinde și ioni de hidrogen, de exemplu :

$$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e.$$

Potențialul acestui electrod este exprimat prin ecuația :

$$E = E^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} \tag{36}$$

în care nu apare activitatea apei, fiindcă, presupunând că soluția este suficient de diluată, această activitate este egală cu unitatea.

Potrivit convenției privind semnul potențialelor de oxido-reducție, semnul + al unui potențial reprezintă tendința electricității negative, adică a electronilor, de a trece din soluție în electrodul de metal inert (deobicei Pt) înmuiat în acea soluție; semnul — reprezintă tendința contrarie. Astfel electrodul Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+} are potențialul standard — 0,77 volți; aceasta înseamnă că energia liberă a reacției chimice, formulate conform convenției :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$$

este reprezentată prin expresia :

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = +0{,}77\ F.$$

Așa dar, reacția aceasta nu decurge spontan, în sensul în care este formulată mai sus, atunci când electrodul Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+} este cuplat cu un electrod de hidrogen. Dimpotrivă, electrodul de hidrogen funcționează ca donor de electroni; hidrogenul (la presiunea atmosferică) reduce ionul feric la ionul feros (iuțeala reacției este însă mică).

Când se amestecă două sisteme de oxido-reducție reversibile, se stabilește un echilibru, determinat în mare măsură de potențialele standard ale sistemelor. Așa de exemplu, prin aplicarea legii maselor la reacția :

$$2Fe^{3+} + Sn^{4+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{2+},$$

se obține expresia :

$$K = \left(\frac{a_{Sn^{2+}} a_{Fe^{3+}}}{a_{Sn^{4+}} a_{Fe^{2+}}} \right)_e.$$

Reacția ce are loc în pilă la trecerea a doi faraday, se deduce din formula pilei :

$$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \parallel Sn^{2+}\ Sn^{4+} \mid Pt,$$

așa că f.e.m. standard va fi :

$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Sn^{2+}} a_{Fe^{3+}}^2}{a_{Sn^{4+}} a_{Fe^{2+}}^2} \right)_e \tag{37}$$

în care E^0 este egal cu diferența între potențialele standard ale sistemelor feros-feric și stanos-stanic :

$$E^0 = E^0_{(Fe^{2+},\ Fe^{3+})} - E^0_{(Sn^{2+},\ Sn^{4+})} = -0{,}77 - (-0{,}15) = -0{,}62.$$

Introducând în ecuația (37) se găsește $K = 4 \cdot 10^{-22}$. Semnificația acestei valori foarte mici este că, la echilibru, concentrațiile (activitățile) ionilor feric și stanos sunt foarte mici în comparație cu ale ionilor feros și stanic. Cu alte cuvinte, când se amestecă cele două sisteme, ionul feric este redus practic în întregime în ion feros, în timp ce ionul stanos este oxidat la ionul stanic. Reacția aceasta se folosește în chimia analitică pentru a reduce ionul feric la ionul feros, titrându-se apoi acesta din urmă cu bicromat.

Scanned with OKEN Scanner

13. Potenţiale de depunere şi de disolvare. Polarizare. Supravoltaj. Un metal M cufundat într'o soluţie conţinând ionii săi, M^+, constitue un electrod reversibil, al cărui potenţial fie E. Dacă în această soluţie se mai introduce o a doua bucată de metal şi aceste metale se leagă cu o sursă exterioară de curent aşa încât metalul M să devină catodul acestei celule electrolitice, dacă apoi se măreşte treptat f.e.m. a sursei exterioare, începând dela zero, se observă că nu se produce o depunere de metal M, din ionii săi M^+, decât în momentul când catodul atinge un anumit potenţial minimal; acesta se numeşte *potenţial de depunere*. Invers, dacă acelaşi electrod M este montat ca anod, se observă că are loc o disolvare a metalului M numai în momentul când este atins *potenţialul de disolvare*.

Pentru un număr de metale, potenţialul de disolvare, măsurat în condiţiile experimentale de mai sus, este egal sau foarte apropiat de potenţialul de echilibru E al metalului respectiv, în soluţia particulară folosită. Potenţialul de depunere este deasemenea egal cu E, dar de semn schimbat. Aceasta este adevărat pentru un număr de metale ca zincul, cadmiul, cuprul, argintul şi mercurul (şi într'o măsură mai mică pentru alte metale) adică pentru metalele care se comportă *reversibil*.

După cum s'a arătat mai sus, potenţialul de echilibru, la temperatura ordinară este redat de ecuaţia (28). (Această ecuaţie este riguros valabilă numai în termeni de activităţi, în cele ce urmează se vor folosi însă, în locul acesteia, concentraţiile, C, în ion-grame/litru.)

Exemplu. O soluţie conţine, la 1 litru, 5,62 grame cadmiu metalic, sub forma unei sări ionizate simplu, de exemplu sub forma de sulfat de cadmiu. Greutatea atomică a cadmiului fiind 112,4, concentraţia soluţiei este de 5,62/112,4 adică $C = 0{,}05$ ion-grame/l. Potenţialul standard al cadmiului fiind (conform tabelei VII-6-d) 0,40 volţi, potenţialul de echilibru al unui electrod de cadmiu cufundat în această soluţie va fi :

$$E = 0{,}40 - \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}05 = 0{,}44 \text{ volţi.}$$

Potenţialul de depunere al cadmiului, din această soluţie, va fi deci de cel puţin — 0,44 volţi la catod. Din ecuaţie este uşor de văzut că o creştere a concentraţiei ionilor de cadmiu va face potenţialul de depunere mai negativ (mai puţin pozitiv), iar o scădere a concentraţiei ionilor, mai pozitiv (mai puţin negativ).

Dacă soluţia conţine mai mulţi ioni (şi densitatea curentului nu este prea mare), depunerea fiecărui ion are loc în momentul când se atinge potenţialul potrivit. Astfel, dacă se electrolizează cu un catod inert (de exemplu Pt) o soluţie conţinând sulfaţi de zinc şi de cupru în concentraţii molare, potenţialele de depunere sunt de aproximativ — 0,76 şi +0,35 volţi. Dacă potenţialul catodei este făcut din ce în ce mai negativ, prin mărirea f.e.m. exterioare, se produce întâi depunere de Cu, fiindcă acesta are un potenţial mai mic (mai puţin catodic) decât zincul. Pe măsură ce concentraţia ionilor de cupru din soluţie scade, potenţialul catodei creşte conform ecuaţiei (28). Dacă electroliza se prelungeşte până ce soluţia este aproape epuizată în ioni de cupru, potenţialul catodei devine destul de negativ (—0,76 V) pentru ca să poată începe depunerea zincului.

Aceleaşi consideraţii se aplică şi la descărcarea anionilor la anod.

Consideraţiile de mai sus se limitează la metale care se comportă reversibil. Un număr de metale comune, ca Ni, Fe şi Co, nu funcţionează ca electrozi reversibili. Cauzele acestei comportări au fost explicate prin diverse teorii ce nu pot fi expuse aici. Conform tabelei VII-6-d, potenţialul standard al nichelului este 0,25 V şi deci, dacă nichelul s'ar comporta reversibil, depunerea ar trebui să înceapă atunci când potenţialul catodei ar atinge — 0,25 V. In realitate, nichelul nu începe să se depună decât la potenţiale de —0,4...0,5 V, deci la valori cu circa 0,2...0,3 V mai negative, decât potenţialul de echilibru teoretic al aceluiaşi electrolit.

Orice abatere a unui electrod dela condiţiile de echilibru se numeşte *polari-*

zație. Acest tip special de polarizație, asociat cu descărcarea anumitor ioni, se numește *supravoltaj* (sau supratensiune). Pentru cazul acesta, formula (28) devine :

$$E_{\pm} = E^{0} \mp \frac{0{,}059}{z} \log C + V, \tag{38}$$

în care V este supravoltajul.

Potențialul standard al fierului este 0,44 volți, aproximativ egal cu al cadmiului care este 0,40 volți. Cu toate acestea, la 22°, cadmiul se depune înaintea fierului, fiindcă acest metal din urmă are un supravoltaj de 0,20 volți. Admițând $C = 0{,}05$ moli/l, se poate ușor calcula cu ajutorul formulei de mai sus că potențialul de depunere al fierului va fi de $-0{,}8$ volți.

Supravoltajul descrește cu temperatura ; la 75° comportarea fierului este aproape aceea a unui metal reversibil, în timp ce, la cobalt și la nichel, supravoltajul nu dispare decât pe la 95°.

14. Supravoltajul hidrogenului. S'a considerat mai sus cazul depunerii electrolitice de metale din soluții care conțin mai mulți ioni deosebiți. Toate soluțiile apoase servind în electrolize conțin ioni de hidrogen, așa că este util să se cunoască condițiile în care se descarcă acest ion, formând hidrogen molecular : $H^{+} + e = 1/2H_2$ (1 atm).

Potențialul de echilibru al hidrogenului, conform ecuației (29) în care $E^{0} = 0$ și $z=1$, este redat de expresia :

$$E = -0{,}059 \log C_{H^{+}}, \tag{39}$$

în care $C_{H^{+}}$ este concentrația ionilor de hidrogen în soluția considerată. Cum $-\log C_{H^{+}}$ este aproximativ egal cu pH rezultă :

$$E = 0{,}059\ p_H, \tag{40}$$

iar potențialul de depunere (sau de descompunere) al hidrogenului ar tebui să fie $-E$. Astfel, dacă pH-ul soluției este 8,2, potențialul degajării hidrogenului ar trebui să fie $-(0{,}059 \times 8{,}2) = -0{,}484$ volți, la 22 °C.

Măsurarea experimentală a potențialelor unor catozi la care încep să apară bule vizibile de hidrogen, a arătat că aceste potențiale nu corespund nicidecum valorilor calculate prin ecuațiile (39) sau (40), ci este necesar să se aplice supravoltaje, V, considerabile până apar bule de H_2 („supravoltaj minimal" sau „supravoltaj de bule").

Supravoltajele hidrogenului sunt aproape independente de pH-ul soluției, dar depind în mare măsură de natura metalului, din care este făcut catodul; deasemenea supravoltajul crește cu densitatea curentului.

Astfel, dacă se electrolizează o soluție 0,1 N de acid sulfuric, cu un catod de zinc, potențialul acestuia, în momentul apariției vizibile a hidrogenului gazos a fost găsit de 0,76 volți. pH-ul soluției fiind aproximativ $= 1{,}0$, potențialul de depunere teoretic al hidrogenului va fi deci, conform ecuației (40) de 0,059 volți. Diferența numerică dintre aceste două valori, 0,70 volți, este deci supravoltajul hidrogenului, la un catod de zinc, la temperatura obișnuită.

In tabelele VII-6-h au fost redate supravoltajele hidrogenului, oxigenului și halogenilor, determinate experimental, în modul arătat mai sus, pentru electrozi făcuți din diverse metale. Valorile din aceste tabele nu sunt riguros exacte, fiindcă ele nu sunt în întregime reproductibile, ci depind, într'o oarecare măsură, și de natura suprafeței electrozilor.

Valorile din tabelele VII-6-h servesc la calcularea potențialului degajării hidrogenului, oxigenului etc., cu un electrod dintr'unul din metalele indicate, dintr'o soluție apoasă cu pH cunoscut. Astfel să admitem că se utilizează o soluție 1 molară de sulfat de zinc și 0,1 normală de acid sulfuric, pentru a depune electrolitic zinc pe un catod de zinc. După cum s'a spus, teoretic degajarea hidrogenului ar trebui să înceapă la un potențial catodic de $-0{,}06$ volți și deci zincul nu ar trebui să se depună. In practică, din cauza supravoltajului hidrogenului la catodul de zinc, degajarea hidrogenului nu începe decât la $-0{,}76$ volți și deci din această soluție se depune și zinc. Pentru a depune mai mult zinc în raport cu degajarea de hidrogen (deci pentru o mai bună uti-

lizare a curentului) se va mări densitatea curentului şi se va mări pH-ul soluţiei, prima intervenţie având ca rezultat o mărire a supravoltajului hidrogenului, iar cea de a doua o mărire a potenţialului său de degajare, potenţialul de depunere al zincului rămânând neschimbat (pH-ul soluţiei firește nu se poate mări prea mult, căci aceasta are ca rezultat o precipitare de hidroxid de zinc).

Dacă în electroliza de mai sus, în locul catodului de zinc (sau al unui catod acoperit cu zinc), se utilizează un catod făcut dintr'un metal cu supravoltaj de hidrogen mic (de exemplu Ni sau Cu), se produce numai degajare de hidrogen şi nu se depune zinc. In practică, în asemenea cazuri, se acoperă catodul cu un strat subţire de mercur, un metal cu supravoltaj de hidrogen mare, făcând astfel posibil începutul depunerii de zinc. Odată catodul acoperit cu un strat subţire de zinc, depunerea zincului continuă nestânjenită.

După cum s'a arătat mai sus (punctul 11), potenţialul standard teoretic la care urmează să se degaje oxigen şi hidrogen, de 1 atm, din pila reversibilă hidrogen-oxigen, este de 1,23 volţi, independent de natura electrolitului. Din măsurători experimentale cu electrozi de platină lucioasă, făcute pe un număr mai mare de acizi oxigenaţi (H_2SO_4, HNO_3 etc.) şi baze tari (KOH, NaOH, Me_4NOH etc.), în soluţii normale, rezultă că potenţialele minime de descompunere ale acestor substanţe au valori foarte apropiate de 1,7 volţi. De aici se deduce că, în toate aceste electrolize, se produce acelaşi proces, anume se descarcă ioni de hidrogen la catod şi ioni de hidroxil la anod, ultimii dând naştere la oxigen gazos. Astfel, la electroliza acidului sulfuric, singurii cationi prezenţi fiind ionii de hidrogen, aceştia se descarcă la catod; anionii cei mai abundenţi din soluţie sunt anionii de sulfat şi desigur aceştia conduc curentul spre anod. La anod se descarcă însă numai ioni de hidroxil, deşi concentraţia lor este foarte mică; pentru descărcarea ionilor de sulfat ar fi necesar un potenţial mult mai mare Deasemenea, la electroliza hidroxidului de sodiu se descarcă la catod numai ioni de hidrogen, deşi concentraţia lor este foarte mică. Pentru descărcarea lor este însă suficient un potenţial mai mic decât pentru descărcarea ionilor de sodiu (v. tabela VII-6-d).

In conformitate cu această teorie ar trebui ca soluţii neutre ale unor săruri, cum sunt sulfaţii şi nitraţii de metale alcaline şi alcalino-pământoase, să se descompună la un potenţial de aproximativ 1,7 volţi. In realitate valorile măsurate sunt mult mai mari. Explicaţia rezidă în faptul că, din cauza descărcării de ioni hidrogen, soluţia devine alcalină în jurul catodului şi din cauza descărcării de ioni hidroxil, devine mai acidă în jurul anodului. Ambele aceste efecte sunt însoţite, conform celor spuse mai sus, de o urcare a potenţialului de descompunere.

Polarizaţia puternică, de circa 0,5 volţi (1,7 — 1,23 volţi), ce se observă la electroliza acizilor şi a bazelor, este fără îndoială în legătură cu descărcarea ionilor hidroxil şi cu degajarea de oxigen.

La electroliza acizilor clorhidric, bromhidric şi iodhidric, în soluţie 1N, potenţialele de descompunere sunt sensibil mai mici decât 1,7 volţi, anume 1,31, 0,94 şi 0,52 volţi. Produşii electrolizei sunt însă, în acest caz, halogenii şi nu oxigen. Dacă se continuă însă electroliza, cu aceşti acizi diluaţi, potenţialul se urcă încet la 1,7 volţi şi se produce de fapt o electroliză a apei, ceeace se recunoaşte şi din faptul că gazul degajat la anod conţine mult oxigen. Din tabelele VI-6-h se vede că polarizaţia halogenilor pe electrozi de platină lucioasă, are valori relativ mici.

Teoria exprimată până aici asupra supravoltajului nu ţine seama de structura difuză a stratului dublu. Acest neajuns a fost înlăturat prin teoria lui N. A. Frumkin (1933).

După Frumkin se neutralizează numai ionii din vecinătatea imediată a electrodului, în porţiunea plană a stratului dublu, ceeace face ca ei să parcurgă un salt de potenţial mai mic decât cel mai normal. Aceasta explică apariţia unui termen ζ corespunzător substanţelor absorbite, în expresia supravoltajului:

$$\eta = -\zeta - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln J + \text{const.}$$

VII-7. DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A pH-ului

VII-7-a. Convertirea valorilor pH în concentrații (C_{H^+}), respectiv activități (a_{H^+}) ale ionilor de hidrogen și invers

pH (zecimi \ sutimi)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
n,0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813
1	0,794	0,776	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646
2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0.550	0,537	0,525	0,513
3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407
4	0,398	0,389	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324
5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257
6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,209	0,204
7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	0,174	0,170	0,166	0,162
8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129
9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	0,102

Prima coloană verticală (din stânga) reprezintă *zecimi*, iar primul rând orizontal (de sus) *sutimi* de valori pH. Întregul valorii pH *(n)* apare ca exponent negativ al lui 10.

Exemplu :

pH=7,55 ; $C_{H^+} = 0{,}282 \cdot 10^{-7} = 2{,}82 \cdot 10^{-8}$

$C_{H^+} = 3{,}72 \cdot 10^{-5} = 0{,}372 \cdot 10^{-4}$; pH=4,43.

Scanned with OKEN Scanner

VII-7-b. Valori pH ale unor soluții standard, utilizate pentru etalonarea aparatelor de măsură

Soluția	pH		
	12°	25°	38°
HCl 0,1N	—	1,085	1,082
Tetroxalat de potasiu 0,1 M	—	1,480	1,495
Soluție standard acidă (HCl 0,01N+ +KCl 0,09 N) *)	—	2,075	2.075
Ftalat acid de potasiu 0,05M	4,000	4,000	4,015
Soluție standard de acetat (acid acetic 0,1 N+ + acetat de Na 0,1N)	4,650	4,640	4,635
KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M	—	6,855	6,835
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 0,05M	—	9,180	9,070

*) Soluție Veibel.

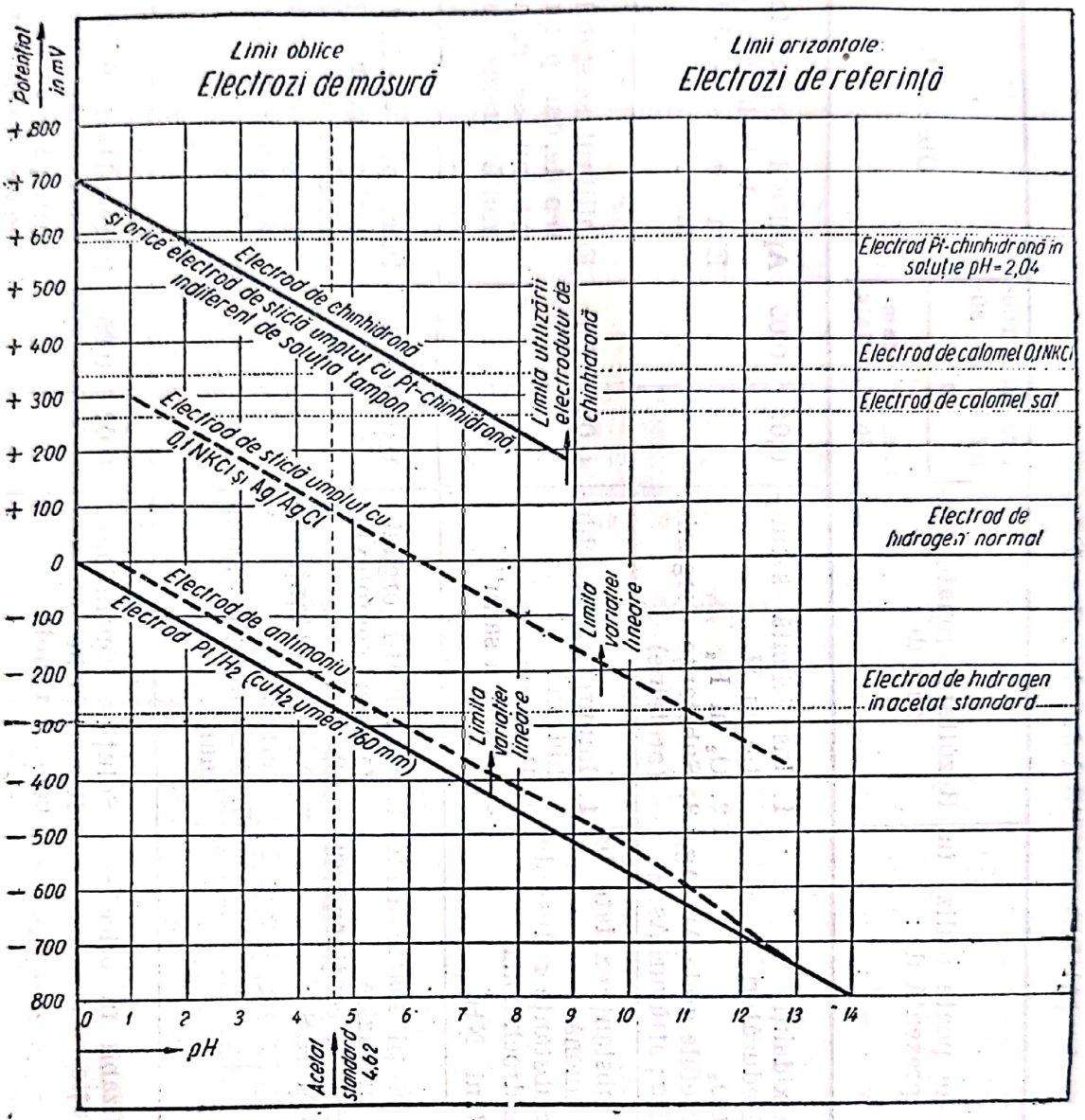
VII-7-c. Potențialele electrozilor uzuali în funcție de pH, la 20 °C

Electrod	In soluție de pH	Potențialul E, în mV
Electrod de hidrogen, cu H_2 umed, la 760 mm	0 2,075 4,640 7,000	0 —118,5 —268,4 —406,8
Electrod de chinhidronă sau electrod de sticlă cu umplutură de chinhidronă și conductor de Pt, la orice pH.	2,075 4,640	+584,2 +434,3
Electrod de sticlă, cu umplutură de Ag/AgCl în HCl 0,1 N	4,64	+81
Electrod de antimoniu	4,64	—258
Electrod de calomel în KCl saturat		+249,0
în KCl 3,5 N		253,6
în KCl 1,0 N		285,9
în KCl 0,1 N		337,9

Valorile pH ale soluțiilor din coloana a doua a tabelei sunt acelea ale soluțiilor standard din tabela VII-7-b. Precizia valorilor E ale electrodului de sticlă nu trece de ± 2 mV, iar ale electrodului de antimoniu, de ± 5 mV. Privitor la calculul f.e.m. a pilelor formate din doi electrozi, din tabelă, vezi notele la tabelele VII-7...10.

Scanned with OKEN Scanner

VII-7-d. Potenţialele electrozilor uzuali ptr. măsurarea pH-ului, la 20 °C



VII-7-e. Calculul pH-ului

$$\text{pH necunoscut} - \text{pH sltie. standard} = \pm \frac{E - E_{\text{sltie st.}}}{0{,}0001983\ T}$$

E = f.e.m. măsurată faţă de soluţia necunoscută

$E_{\text{sltie st.}}$ = f.e.m. măsurată faţă de soluţia standard.

Semnul membrului drept este + când $E > E_{\text{sltie st.}}$ şi — când $E < E_{\text{sltie st.}}$ (v. notele la tabelele VII-7...10).

Temp. °C	0,0001983 T	Temp. °C	0,0001983 T	Temp. °C	0,0001983 T	Temp. °C	0,0001983 T
0	0,0542	19	0,0579	26	0,0593	34	0,0609
4	0,0548	20	0,0581	27	0,0595	36	0,0613
10	0,0561	21	0,0583	28	0,0597	38	0,0617
12	0,0565	22	0,0585	29	0,0599	40	0,0621
14	0,0569	23	0,0587	30	0,0601	45	0,0631
16	0,0573	24	0,0589	32	0,0605	50	0,0648
18	0,0577	25	0,0591				

VII-7-f. Domeniul de utilizare al electrozilor de măsură pentru pH

(Alegerea electrodului de măsură)

Electrod de:	Utilizabil la pH:	Nu se poate utiliza în prezență de:	Rezultate eronate cauzate de:	Precizie realizată în soluții		Observații
				tamponate	netamponate	
Hidrogen . .	0...14	1. Oxidanți 2. Reducători 3. CO_2 4. Metale grele Au, Ag, Hg; otrăvuri As, S	1. Insuficientă saturație cu H_2 2. O_2 în H_2 3. Substanțe organice (proteine)	0,01	0,05	Aplicabil în soluții foarte acide și bazice. Echilibrul se stabilește încet.
Chinhidronă	0...8,0 pentru soluții tamponate; 0...6 pentru soluții netamponate	1. Substanțe oxidate de chinonă 2. Substanțe reduse de hidrochinonă 3. Ioni NH_4^+	1. Impurități în chinhidronă 2. Proteine 3. „Efectul salin"	0,02	0,1	Echilibrul se stabilește rep de, dar potențialul nu se menține multă vreme constant.
Antimoniu . .	2...10	1. Soluții foarte acide sau bazice 2. Soluții conținând Cl sau H_2S	1. Combinații organice formând complexi cu Sb 2. Agenți oxidanți puternici 3. Concentrații saline mari.	0,05	0,15	Intre pH = 2...7, E variază liniar cu pH; între pH = 7...10, etalonare cu soluții tampon adecuate.
Sticlă	0...13	Utilizabil în orice soluție	Soluții ce conțin ioni K sau Na în conc. > 1 mol/l	0,02	0,05	Intre pH=1...9, E variază liniar cu pH; între pH=9...13, etalonare cu soluții tampon adecuate *).

*) La unele calități de sticle variația este liniară până la pH = 10.

VII-8. SOLUŢII TAMPON

Se indică în cele ce urmează compoziţiile unor soluţii sau amestecuri tampon, cu valorile pH cuprinse între pH = 1,10 şi pH = 12,90, variind între ele cu 0,01 unităţi pH. Acest interval de pH poate fi acoperit prin nouă amestecuri tampon (VII-8-a...i), care se obţin prin amestecarea, la 20 °C, a zece soluţii, cu următoarea compoziţie :

1. Acid clorhidric 0,1 *N*
2. Acid clorhidric 0,2 *N*
3. Glicocol 0,1 *N* (7,505 g glicocol + 5,85 g NaCl la 1 litru)
4. Biftalat de potasiu 0,2 *M* (40,836 g la 1 litru).
5. Citrat de sodiu 0,1 *M* (21,008 g acid citric monohidrat + 200 cm³ NaOH 1 *N*, la 1 litru)
6. Hidroxid de sodiu 0,1 *N*
7. Hidroxid de sodiu 0,2 *N*
8. Fosfat de potasiu primar 1/15 *M* (9,078 g KH_2PO_4 la 1 litru)
9. Fosfat de sodiu secundar 1/15 *M* (11,876 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ la 1 litru)
10. Borat de sodiu 0,2 *M* (12,404 g acid boric + 100 cm³ NaOH 1,0 *N* la 1 litru).

Pentru prepararea acestor soluţii se vor utiliza numai reactivii cei mai puri. Valorile pH din tabelele următoare sunt valabile la 20 °C (v. şi notele la tabelele VII-7...VII-10).

VII-8-a. Soluţii tampon acid clorhidric-glicocol

Se măsoară (cu biureta) numărul de cm³ din soluţia (3), indicat în dreptul valorii pH dorite şi se completează la 100 cm³, cu soluţia (1).

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,1	5,7	6,6	7,5	8,4	9,3	10,2	11,1	12,0	12,8	13,7
2	14,6	15,4	16,2	17,0	17,8	18,6	19,4	20,2	21,0	21,8
3	22,6	23,2	23,9	24,5	25,2	25,8	26,4	27,0	27,7	28,3
4	28,9	29,4	30,0	30,5	31,1	31,6	32,0	32,5	32,9	33,4
5	33,8	34,2	34,6	35,0	35,4	35,8	36,2	36,7	37,1	37,6
6	38,0	38,4	38,7	39,1	39,4	39,8	40,2	40,6	40,9	41,3
7	41,7	42,1	42,4	42,8	43,1	43,5	43,9	44,2	44,6	44,9
8	45,3	45,6	46,0	46,3	46,7	47,0	47,4	47,8	48,1	48,5
9	48,9	49,2	49,5	49,8	50,1	50,4	50,7	51,0	51,3	51,6
2,0	51,9	52,2	52,5	52,8	53,1	53,4	53,7	54,0	54,3	54,6
1	54,9	55,2	55,4	55,7	55,9	56,2	56,5	56,7	57,0	57,3
2	57,6	57,9	58,2	58,4	58,7	59,0	59,3	59,5	59,8	60,0
3	60,3	60,6	61,0	61,3	61,7	62,0	62,3	62,6	63,0	63,3
4	63,6	63,9	64,2	64,5	64,8	65,1	65,4	65,7	66,0	66,3
5	66,6	66,9	67,2	67,5	67,8	68,1	68,4	68,7	69,0	69,3
6	69,6	69,9	70,2	70,5	70,8	71,1	71,4	71,8	72,1	72,5
7	72,8	73,1	73,4	73,8	74,1	74,4	74,7	75,0	75,4	75,7
8	76,0	76,3	76,6	77,0	77,3	77,6	77,9	78,2	78,6	78,9
9	79,2	79,5	79,8	80,1	80,4	80,7	81,0	81,3	81,5	81,8
3,0	82,1	82,4	82,7	82,9	83,2	83,5	83,8	84,0	84,3	84,5
1	84,8	85,0	85,3	85,5	85,8	86,0	86,2	86,4	86,7	86,9
2	87,1	87,3	87,5	87,8	88,0	88,2	88,4	88,6	88,8	89,0
3	89,2	89,4	89,6	89,7	89,9	90,1	90,3	90,5	90,6	90,8
4	91,0	91,2	91,3	91,5	91,6	91,8	91,9	92,1	92,2	92,4
5	92,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VII-8-b. Soluţii tampon acid clorhidric-citrat de sodiu

Se măsoară (cu biureta) numărul de cm^3 din soluţia (5), indicat în dreptul valorii pH dorite şi se completează la 100 cm^3, cu soluţia (1).

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,1	4,8	5,6	6,4	7,1	7,8	8,4	9,0	9,6	10,1	10,6
2	11,1	11,6	12,1	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	14,9	15,4
3	15,9	16,2	16,6	16,9	17,3	17,6	17,9	18,3	18,6	19,0
4	19,3	19,6	19,9	20,2	20,5	20,8	21,1	21,4	21,6	21,9
5	22,2	22,4	22,7	22,9	23,2	23,4	23,6	23,9	24,1	24,4
6	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,1	26,3
7	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,7	27,9	28,0
8	28,2	28,3	28,5	28,6	28,8	28,9	29,0	29,1	29,3	29,4
9	29,5	29,6	29,7	29,9	30,0	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5
2,0	30,6	30,7	30,8	31,0	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6
1	31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5
2	32,6	32,7	32,8	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5
3	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4
4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2	35,2	35,3
5	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,9	36,0	36,1	36,2	36,3
6	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2
7	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38,0	38,1	38,2
8	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,0	39,1	39,2
9	39,3	39,4	39,5	39,6	39,7	39,8	39,9	40,0	40,1	40,2
3,0	40,3	40,4	40,5	40,7	40,8	40,9	41,0	41,1	41,3	41,4
1	41,5	41,6	41,7	41,8	41,9	42,0	42,1	42,3	42,4	42,6
2	42,7	42,8	42,9	43,1	43,2	43,3	43,4	43,6	43,7	43,9
3	44,0	44,1	44,3	44,4	44,6	44,7	44,8	45,0	45,1	45,3
4	45,4	45,5	45,7	45,8	46,0	46,1	46,2	46,4	46,5	46,7
5	46,8	47,0	47,1	47,3	47,4	47,6	47,8	47,9	48,1	48,2
6	48,4	48,6	48,8	48,9	49,1	49,3	49,5	49,6	49,8	49,9
7	50,1	50,3	50,5	50,6	50,8	51,0	51,2	51,4	51,5	51,7
8	51,9	52,1	52,3	52,5	52,7	52,9	53,1	53,3	53,4	53,6
9	53,8	54,0	54,2	54,5	54,7	54,9	55,1	55,3	55,6	55,8
4,0	56,0	56,3	56,5	56,8	57,0	57,3	57,5	57,8	58,0	58,3
1	58,5	58,7	59,0	59,2	59,5	59,7	60,0	60,3	60,5	60,8
2	61,1	61,4	61,7	62,0	62,3	62,6	62,9	63,3	63,6	64,0
3	64,3	64,7	65,1	65,4	65,7	66,0	66,4	66,8	67,1	67,5
4	67,9	68,3	68,7	69,0	69,4	69,8	70,2	70,6	71,1	71,5
5	71,9	72,4	72,9	73,4	73,9	74,4	74,9	75,4	75,9	76,4
6	76,9	77,4	78,0	78,5	79,1	79,6	80,1	80,6	81,2	81,7
7	82,2	82,8	83,3	83,9	84,4	85,0	85,6	86,2	86,6	87,4
8	88,0	88,7	89,4	90,0	90,7	91,4	92,2	93,1	93,9	94,8
9	95,6	96,3	97,1	97,8	98,5	99,3	100,0	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VII-8-c. Soluții tampon biftalat de potasiu-acid clorhidric

Se măsoară (cu biureta) numărul de cm^3 din soluția (2), indicat în dreptul valorii pH dorite, se adaugă 50,0 cm^3 din soluția (4) și se completează cu apă la 200 cm^3.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,2	46,60	46,25	45,90	45,55	45,20	44,85	44,50	44,15	43,80	43,45
3	43,10	42,75	42,40	42,05	41,70	41,35	41,00	40,65	40,30	39,95
4	39,60	39,27	38,94	38,61	38,28	37,95	37,62	37,29	36,96	36,63
5	36,30	35,97	35,64	35,31	34,98	34,65	34,32	33,99	33,66	33,33
6	33,00	32,67	32,34	32,01	31,68	31,35	31,02	30,69	30,36	30,03
7	29,70	29,38	29,06	28,74	28,42	28,10	27,78	27,46	27,14	26,82
8	26,50	26,19	25,88	25,57	25,26	24,95	24,64	24,33	24,02	23,71
9	23,40	23,10	22,80	22,50	22,20	21,90	21,60	21,30	21,00	20,70
3,0	20,40	20,11	19,82	19,53	19,24	18,95	18,66	18,37	18,08	17,79
1	17,50	17,22	16,94	16,66	16,39	16,12	15,85	15,58	15,32	15,06
2	14,80	14,54	14,28	14,02	13,77	13,52	13,27	13,02	12,78	12,54
3	12,30	12,06	11,82	11,58	11,34	11,10	10,86	10,63	10,40	10,17
4	9,95	9,73	9,51	9,29	9,08	8,87	8,66	8,45	8,25	8,05
5	7,85	7,65	7,45	7,26	7,08	6,90	6,72	6,54	6,36	6,18
6	6,00	5,83	5,66	5,49	5,32	5,15	4,98	4,81	4,64	4,47
7	4,30	4,13	3,96	3,79	3,62	3,45	3,29	3,13	2,97	2,81
8	2,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—

VII-8-d. Soluții tampon biftalat de potasiu-hidroxid de sodiu

Se măsoară (cu biureta) numărul de cm^3 din soluția (7), indicat în dreptul valorii pH dorite, se adaugă 50,0 cm^3 din soluția (4) și se completează cu apă la 200 cm^3.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4,0	0,40	0,57	0,73	0,90	1,06	1,23	1,39	1,56	1,72	1,89
1	2,05	2,22	2,38	2,55	2,71	2,88	3,04	3,21	3,37	3,54
2	3,70	3,87	4,04	4,21	4,39	4,57	4,75	4,93	5,12	5,31
3	5,50	5,69	5,88	6,07	6,27	6,47	6,67	6,87	7,08	7,29
4	7,50	7,71	7,92	8,13	8,34	8,55	8,77	8,99	9,21	9,43
5	9,65	9,88	10,12	10,36	10,61	10,86	11,11	11,37	11,63	11,89
6	12,15	12,42	12,69	12,96	13,23	13,50	13,77	14,04	14,31	14,58
7	14,85	15,13	15,41	15,69	15,97	16,25	16,54	16,83	17,12	17,41
8	17,70	17,99	18,28	18,57	18,87	19,17	19,47	19,77	20,08	20,39
9	20,70	21,02	21,34	21,66	21,98	22,30	22,61	22,92	23,23	23,54

Scanned with OKEN Scanner

VII-9-b. Tabele ajutătoare pentru determinarea colorimetrică a pH-ului

VII-9-b$_1$. Valori negative de $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ corespunzând valorilor α determinate colorimetric

Valorile α din tabelă sunt zecimalele valorilor α măsurate (de exemplu, pentru $\alpha = 0{,}5000$, $\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = 0{,}00$) (v. și notele la tabelele VII-7...10, ecuația 28).

$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
—3,0										0010
—2,9	0010	0011	0011	0011	0011	0012	0012	0012	0013	0013
—2,8	0013	0014	0014	0014	0014	0015	0015	0015	0016	0016
—2,7	0016	0017	0017	0017	0018	0018	0019	0019	0020	0020
—2,6	0020	0021	0021	0022	0022	0023	0024	0024	0025	0025
—2,5	0026	0026	0027	0028	0028	0029	0030	0030	0031	0032
—2,4	0033	0033	0034	0035	0035	0036	0037	0038	0039	0040
—2,3	0041	0042	0043	0043	0045	0046	0046	0048	0049	0050
—2,2	0051	0052	0054	0055	0056	0057	0059	0060	0061	0063
—2,1	0064	0065	0067	0069	0070	0072	0074	0075	0077	0079
—2,0	0081	0083	0084	0087	0089	0091	0092	0094	0097	0099
—1,9	0101	0104	0106	0109	0111	0114	0117	0119	0122	0125
—1,8	0127	0130	0133	0136	0139	0142	0146	0149	0153	0156
—1,7	0160	0163	0167	0171	0175	0179	0183	0187	0192	0196
—1,6	0200	0205	0209	0214	0219	0224	0229	0234	0240	0245
—1,5	0251	0256	0262	0268	0274	0280	0287	0293	0300	0307
—1,4	0313	0320	0328	0335	0343	0350	0358	0366	0375	0383
—1,3	0391	0400	0409	0418	0428	0437	0447	0457	0467	0477
—1,2	0488	0499	0510	0521	0533	0544	0556	0568	0581	0593
—1,1	0606	0619	0633	0647	0661	0676	0690	0705	0720	0736
—1,0	0752	0768	0784	0800	0818	0836	0853	0872	0890	0909
—0,9	0928	0948	0968	0988	1009	1030	1052	1073	1096	1118
—0,8	1141	1165	1189	1213	1238	1263	1289	1315	1341	1368
—0,7	1396	1423	1452	1481	1510	1540	1570	1601	1632	1663
—0,6	1695	1728	1761	1795	1829	1864	1899	1935	1971	2008
—0,5	2045	2083	2119	2159	2199	2239	2279	2320	2361	2403
—0,4	2445	2488	2531	2575	2619	2664	2709	2755	2801	2847
—0,3	2894	2942	2991	3039	3087	3137	3187	3237	3288	3339
—0,2	3390	3442	3494	3546	3599	3652	3706	3760	3814	3868
—0,1	3923	3978	4033	4089	4145	4201	4257	4314	4370	4428
—0,0	4484	4541	4598	4656	4713	4770	4827	4885	4943	5000

Scanned with OKEN Scanner

VII-9-b$_2$. Valori pozitive de log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ corespunzând valorilor α determinate colorimetric

Valorile α din tabelă sunt zecimalele valorilor α măsurate (de exemplu, pentru $\alpha = 0{,}5000$, $\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = 0{,}00$) (v. și notele la tabelele VII-7...10, ecuația 28).

$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
+0,0	5000	5058	5115	5173	5230	5287	5345	5402	5459	5516
+0,1	5573	5630	5686	5743	5799	5855	5911	5967	6022	6077
+0,2	6132	6186	6240	6294	6348	6401	6454	6506	6558	6610
+0,3	6661	6713	6763	6813	6863	6913	6962	7010	7058	7106
+0,4	7153	7199	7245	7292	7336	7381	7452	7469	7512	7555
+0,5	7597	7639	7680	7721	7761	7801	7841	7881	7918	7955
+0,6	7992	8029	8065	8101	8136	8171	8205	8239	8272	8305
+0,7	8337	8368	8399	8430	8460	8490	8519	8548	8577	8604
+0,8	8632	8659	8685	8711	8737	8762	8787	8811	8835	8859
+0,9	8882	8904	8927	8949	8970	8991	9012	9032	9052	9072
+1,0	9091	9110	9128	9147	9164	9182	9201	9216	9232	9248
+1,1	9264	9280	9295	9310	9324	9339	9353	9367	9381	9394
+1,2	9407	9419	9432	9444	9456	9467	9479	9490	9501	9512
+1,3	9523	9533	9543	9553	9563	9572	9582	9591	9600	9609
+1,4	9617	9625	9634	9642	9650	9657	9665	9672	9680	9687
+1,5	9694	9700	9707	9713	9720	9726	9732	9738	9744	9750
+1,6	9755	9761	9766	9771	9776	9781	9786	9791	9795	9800
+1,7	9804	9809	9813	9817	9821	9825	9829	9833	9837	9840
+1,8	9844	9847	9851	9854	9858	9861	9864	9867	9870	9873
+1,9	9876	9879	9881	9884	9887	9889	9892	9894	9896	9899
+2,0	9901	9903	9906	9908	9910	9912	9914	9916	9918	9920
+2,1	9921	9923	9925	9926	9928	9930	9931	9933	9935	9936
+2,2	9937	9939	9940	9942	9943	9944	9945	9947	9948	9949
+2,3	9950	9951	9953	9954	9955	9956	9957	9958	9958	9959
+2,4	9960	9961	9962	9963	9964	9965	9966	9966	9967	9968
+2,5	9968	9969	9970	9971	9971	9972	9973	9973	9974	9975
+2,6	9975	9976	9976	9977	9977	9978	9978	9979	9979	9980
+2,7	9980	9981	9981	9981	9982	9982	9983	9983	9984	9984
+2,8	9984	9985	9985	9985	9986	9986	9986	9986	9987	9987
+2,9	9987	9988	9988	9988	9989	9989	9989	9989	9990	9990
+3,0	9990									

VII-10. INDICATORI DE OXIO-REDUCŢIE

Indicator	Compoziţia soluţiei	Culoare oxid./red.	$E^{0'}$ în volţi		rH
Roşu neutral	0,05 % în alcool 60 %	roşu/incolor	−0,32		3
Safranină T	0,05 % în apă	roşu/incolor	−0,29		4
Indigodisulfonat	0,05 % în apă	albastru/gălbui	−0,11		10
Indigotrisulfonat	0,05 % în apă	albastru/gălbui	−0,07		11½
Indigotetrasulfonat	0,05 % în apă	albastru/gălbui	−0,03		13
Albastru-metilen	0,05 % în apă	albastru/incolor	+0,01		14½
Tionină	0,05 % în alcool 60 %	violet/incolor	+0,06		16
Albastru-toluilen	0,05 % în alcool 60 %	albastru-violet/incolor	+0,11		18
Timol-indofenol	0,02 % în alcool 60 %	albastru [1])/incolor	+0,18		20
m-Cresol-indofenol	0,02 % în alcool 60 %	albastru [2])/incolor	+0,21		21½
2,6-Diclorfenol-indofenol	0,02 % în apă	albastru/incolor	+0,23		22
Porfirindină	—	incolor/albastru	+0,81		42
Porfirexidă	—	incolor/roşu	+0,97		47½
2,4-Diaminodifenilamină	—	roşu/incolor	+0,70		25
p-Nitrodifenilamină	—	violet/incolor	+1,06		37
Feroină (o-Fenantrolină—complex feros)	1/40 molar în apă	albăstrui/roşu	+1,14		40
Nitroferoină (Nitrofenantrolină — complex feros)	—	albăstrui/roşu	+1,25		44
Acetilaminodifenilamină	—	albastru-verde/incolor	+0,69		24
Difenilbenzidină	—	violet/incolor	+0,76±0,1		26±3
Acid difenilamin-sulfonic	—	violet/incolor	+0,83		28½
Acid difenilbenzidin-sulfonic	0,05 % în apă	violet/incolor	+0,87±0,1		30±3
Porfirindină	—	incolor/albastru	+1,2		41½
Porfirexidă	—	incolor/roşu	+1,34		46

într'o soluţie de pH = 7

în H_2SO_4, 1*N*

în H_2SO_4, 2*N*

[1]) În soluţii cu pH < 9 roşietic. [2]) În soluţii cu pH < 8,5 roşietic.

Note la tabelele VII-7...VII-10. Măsurarea pH-ului

1. Exprimarea logaritmică a concentrației (activității) ionilor de hidrogen. Pentru multe scopuri ar fi nepractic să se exprime concentrațiile ionilor de hidrogen în termeni obișnuiți (de exemplu în moli la litru). Dacă de exemplu ar fi necesar să se reprezinte grafic o variație a concentrației ionilor de hidrogen, între 10^{-2} și 10^{-7} moli la litru, și s'ar reda concentrația 10^{-7} printr'o lungime de 1 mm, ar trebui să se reprezinte 10^{-2} printr'o lungime de 10^5 mm = 100 m.

Deaceea, concentrația ionilor de hidrogen (simbol C_{H^+}) se reprezintă prin exponentul cu semn schimbat al numărului reprezentând această concentrație, adică prin logaritmul cu semn schimbat al concentrației. Această mărime, *exponentul ionilor de hidrogen* (numită uneori și „indice de hidrogen" sau „treaptă de hidrogen") cu simbolul pH, s'a definit deci, inițial, prin :

$$pH = -\log C_{H^+} = \log \frac{1}{C_{H^+}}. \qquad (1)$$

In consecință, pentru transformarea valorilor pH în C_{H^+} sau invers, se vor aplica regulile calculului cu logaritmi.

Exemple: *a.* Dat pH = 7,55; căutat C_{H^+} :

$$C_{H^+} = \text{număr } (-7,55) = 10^{-7,55}$$

sau

$$C_{H^+} = \text{număr } (-7,55) = \text{număr } (0,45-8) = 2,82 \cdot 10^{-8}.$$

b. Dat $C_{H^+} = 3,72 \cdot 10^{-5}$; căutat pH :

$$\log 3,72 \cdot 10^{-5} = 0,57 - 5 = -4,43.$$

$$pH = 4,43$$

Pentru a se evita asemenea calcule se poate folosi tabela VII-7-a.

Reguli. a. Diferențe egale de valori pH corespunzând unor *raporturi* ale valorilor C_{H^+}, de exemplu :

pH	Diferență	C_{H^+}	
2,00		num. (— 2,00) = num. (0,00 — 2) = $1 \cdot 10^{-2}$;	1/1
2,30	0,30	num. (— 2,30) = num. (0,70 — 3) = $5,0 \cdot 10^{-3}$;	1/2
2,60	0,30	num. (— 2,60) = num. (0,40 — 3) = $2,5 \cdot 10^{-3}$;	1/4
2,90	0,30	num. (— 2,90) = num. (0,10 — 3) = $1,25 \cdot 10^{-3}$;	1/8

b. Când pH-ul variază cu o unitate, concentrația ionilor de hidrogen variază cu factorul 10. Intr'o soluție (ipotetică) normală de ioni de hidrogen, $C_{H^+} = 1 = 10^0$; pH = 0. Intr'o soluție decinormală: $C_{H^+} = 0,1 = 10^{-1}$; pH = 1. Iar într'o soluție centinormală : pH = 2 etc.

In apa pură, la temperatura camerei (considerând $C = a$), potrivit notelor la tabelele VII-5, ecuația (29) :

$$C_{H^+|} = \sqrt{k_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Deci, la *punctul neutru* :

$$pH = 7.$$

Soluţiile cu pH<7 sunt acide, iar cele cu pH>7 sunt bazice.

Un mare avantaj constă în posibilitatea de a exprima bazicitatea unei soluţii în aceiaşi termeni ca aciditatea. Într'o soluţie bazică, concentraţia ionilor de hidrogen scade, conform legii maselor, odată cu creşterea concentraţiei ionilor de hidroxil (v. notele la tabelele VII-5, pag. 1766), deci :

$$C_{H^+} = \frac{k_{H_2O}}{C_{HO^-}}$$

$$-\log C_{H^+} = -\log k_{H_2O} + \log C_{HO^-}$$

sau

$$pH = 14 - pOH.$$

O soluţie (apoasă, cu un conţinut mic în săruri), cu pH = 11, are deci pOH = = 3, sau $C_{HO^-} = 10^{-3}$. O soluţie cu pH = 14 este o soluţie normală de ioni hidroxil. Scara de pH cuprinde deci, între 0 şi 14, toate concentraţiile posibile în ioni de hidrogen, variind între aceea a unei soluţii (ipotetice) normale de ioni hidrogen şi o soluţie (deasemenea ipotetică) normală de ioni hidroxil.

2. *Definiţii.* Metoda cea mai importantă şi cea mai precisă pentru determinarea pH-ului se bazează pe măsurarea potenţiometrică a unei f.e.m. Rezultatele obţinute sunt deci mai de grabă funcţii ale activităţilor, a_{H^+}, şi nu ale concentraţiilor, C_{H^+}, ale ionilor de hidrogen. Deaceea, în anii din urmă, s'a adoptat o altă definiţie :

$$pH = -\log a_{H^+}. \qquad (2)$$

Să ne imaginăm un dispozitiv experimental pentru măsurarea pH-ului, compus dintr'un electrod standard de hidrogen (v. notele la tabelele VII-6, pag. 1794) şi dintr'un al doilea electrod de hidrogen (electrod de măsură), în care hidrogenul este la aceeaşi temperatură şi la aceeaşi presiune ca şi în primul electrod (760 mm), dar în care activitatea ionilor de hidrogen, a_{H^+}, este diferită de unitate. Aceşti doi electrozi se împreună într'o pilă (ţinându-se seamă într'un mod oarecare de potenţialul de difuziune), iar f.e.m. a acestei pile se măsoară cu un dispozitiv potenţiometric (v. tratatele de electrochimie). Conform notelor la tabelele VII-6 (v. pag. 1792...3), f.e.m. a unei asemenea pile va fi :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \qquad (3)$$

în care, potrivit definiţiei electrodului de hidrogen standard, $E^0 = 0$, deci :

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \qquad (4)$$

Aşa dar f.e.m. a unei asemenea pile este numai funcţie de a_{H^+}. Soluţia care udă lama de platină platinată a electrodului de măsură poate fi soluţia al cărui pH urmează să fie măsurat; este evident că acest dispozitiv poate servi, în principiu, la determinarea lui E, din care se poate calcula $\log a_{H^+}$.

Introducând definiţia din ecuaţia (2) şi trecând la logaritmi zecimali, se ajunge la :

$$E = 2{,}303 \frac{RT}{F} pH. \qquad (5)$$

de unde :

$$pH = \frac{FE}{2{,}303\ RT} \qquad (6)$$

sau

$$pH = \frac{E}{1{,}9835 \cdot 10^{-4}\ T} \cong \frac{E}{0{,}0002\ T}. \qquad (7)$$

Ştiind că pentru temperatura de 25 °C: $1{,}9835 \cdot 10^{-4}\ T = 0{,}0591$ (v. notele la tabelele VII-6, ecuaţiile 27...29, pag. 1793), se ajunge la ecuaţie practică:

$$pH = \frac{E}{0{,}0591 + 0{,}0002\ (t-25)}, \qquad (8)$$

în care t este temperatura electrozilor, în °C. Aşa dar, când pH-ul variază liniar cu o unitate (la 25 °C), potenţialul E variază cu 0,059 volţi.

Ecuaţia aceasta poate servi la determinarea practică a pH-ului. In tratate şi în colecţii de date numerice mai vechi, se găsesc tabele cu valori E ale electrodului de calomel, la diverse temperaturi, valori care, introduse în formula (8), împreună cu valorile măsurate, E, ale electrodului de măsură, permit calculul pH-ului (v. coloana a treia a tabelei VII-7-c). Procedeul acesta prezintă însă desavantaje atât de ordin teoretic (din cauza unei impreciziuni a definiţiei pH-ului), cât şi de ordin practic (din cauza potenţialelor de difuziune), după cum se va arăta, pe scurt, în cele următoare. Deaceea, în manualul de faţă se preferă un procedeu mai simplu, care nu face apel la tabele indicând potenţialul electrodului de referinţă la diverse temperaturi (sau la formule indicând variaţia acestui potenţial cu temperatura), ci se bazează pe etalonarea electrodului de referinţă cu soluţii standard. Procedeul acesta (v. punctul 6), care de altfel este singurul aplicabil în cazul electrozilor de sticlă şi de antimoniu, are şi avantajul de a permite să se constate variaţiile accidentale ale potenţialului electrodului de referinţă.

3. Baza teoretică a definiţiei pH-*ului.* Definiţia pH-ului, conform ecuaţiei (2), prezintă o dificultate insurmontabilă, deoarece se bazează pe activitatea *unei singure specii de ioni*, o mărime ce nu poate fi determinată prin nicio metodă termodinamic exactă. După cum s'a arătat în alt loc (notele la tabelele VII-5), nu se pot determina exact decât activităţile termodinamice medii ale unui electrolit (adică rădăcina patrată a produsului activităţilor anionului şi cationului).

Nepotrivirile se manifestă atunci când se încearcă stabilirea unei relaţii între pH şi alte mărimi, definite termodinamic exact. O astfel de mărime este, de exemplu *constanta de disociere* a unui acid, legată de pH prin relaţia redată în notele tabelelor VII-5, ecuaţia (32) (v. pag. 1766). Dacă se utilizează, în ecuaţia (5) de mai sus şi în ecuaţiile ce derivă din aceasta, valoarea uzuală a unui electrod de referinţă, de exemplu una din valorile E redate în notele la tabelele VII-6 (pag. 1796) se obţin valori de pH, care, introduse în ecuaţia (32) din notele la tabelele VII-5, duc la valori pK_a ce nu concordă cu valorile K_a determinate prin metoda (termodinamic exactă) a conductibilităţii (şi anume prin ecuaţia (24) dela pag. 1795).

Pentru a ieşi din acest impas s'a încercat, în timpul din urmă să se folosească pentru potenţialele electrodului de referinţă, valori $E_{ref.}$ *corectate* în aşa mod încât ele să fie compatibile cu alte valori termodinamice exacte, de exemplu cu constantele de disociere. Cu alte cuvinte, s'a stabilit o *scară corectată*, arbitrară, a pH-ului, prin a cărei folosire dispar (în limita erorilor experimentale) diferenţele faţă de alte mărimi determinate termodinamic exact. Valorile acestei scări corectate nu sunt deci valori reale de pH (deoarece asemenea valori nu se pot determina), dar sunt cel puţin mărimi care, introduse în ecuaţii implicând valori pH (adică $-\log a_{H^+}$), duc la rezultate compatibile cu cele obţinute prin metode termodinamice ce nu implică activităţi ionice individuale.

O asemenea valoare $E_{ref.}$ corectată, pentru electrodul de calomel 0,1N KCl, este 0,3388 volţi, la 25 °C (a se compara cu valoarea clasică din notele la tabelele VII-6, pag. 1794).

In loc de a folosi, în calcule uzuale, valori $E_{ref.}$ corectate, este însă mult mai practic de a utiliza soluții standard, cu valori pH corespunzând anumitor puncte din scara corectată. Aceste soluții standard se utilizează la etalonarea electrodului de referință, în metoda indicată mai jos la punctul 6. In tabela VII-7-b se redau valorile pH ale unor soluții standard, ușor de preparat.

In tabela VII-7-c se indică potențialele, E, ale electrozilor curenți folosiți în măsurători de pH. Aceste date permit să se calculeze f.e.m. (aproximativă) a pilei constituită din doi dintre electrozii menționați în tabelă. Această f.e.m. este egală cu diferența valorilor E. Așa de exemplu, o pilă constituită din electrodul de calomel sat. și un electrod de hidrogen, în soluție de acetat standard (pH = 4,64) este :

$$249 - (-268{,}4) = +517{,}4 \text{ mV}.$$

Deasemenea, se poate calcula ușor potențialul unui electrod față de electrodul de hidrogen, la același pH cu el, de exemplu pentru electrodul de chinhidronă (la 20 °C) :

$$584{,}2 - (-118{,}5) = +702{,}7$$

sau

$$434{,}3 - (-268{,}4) = +702{,}7.$$

Potențialul E este pozitiv atunci când electrodul considerat ca electrod de măsură formează polul pozitiv al pilei, iar negativ, în cazul invers.

Această aditivitate a valorilor E este valabilă practic numai în anumite limite de pH. Aceste limite rezultă clar din graficul VII-7-d, din care se poate avea o privire de ansamblu asupra variației potențialelor electrozilor în funcție de pH.

După cum s'a mai spus, tabelele VII-7-c și VII-7-d au numai o valoare informativă. Pentru măsurători practice se preferă metoda de mai jos (punctul 6).

4. Potențialul legăturii lichide. In practică, electrodul de referință este, deobicei, electrodul de calomel saturat cu clorură de potasiu. Cum mobilitățile ionilor K^+ și Cl^- sunt aproape (dar nu absolut) egale, o soluție saturată de KCl desvoltă un potențial de legătură lichidă foarte mic, neglijabil, față de orice altă soluție apoasă, cu condiția ca aceasta din urmă să nu fie prea acidă sau bazică și să aibă o tărie ionică mică (de exemplu <0,2). In cazul altor electrozi se utilizează punți saline de KCl, preparate, deobicei, cu agar. In cele mai bune condiții, potențialul legăturii lichide nu este eliminat decât aproximativ și nu există metode pentru a-l măsura sau calcula exact. Deaceea, orice măsurătoare de pH are o nesiguranță principială, egală cu potențialul legăturii lichide. Această impreciziune devine neglijabilă, dacă potențialul de legătură lichidă rămâne același în toate fazele măsurătorii. Dacă de exemplu se măsoară pH-ul a două soluții diferite (o soluție standard și o soluție cu pH necunoscut) și dacă în ambele cazuri potențialul legăturii lichide este același, diferența de pH dintre cele două soluții se poate măsura exact, conform teoriei. Dacă însă potențialele legăturii lichide, în cele două cazuri, variază cu 1 mV, nesiguranța măsurării pH-ului este de 0,018 unități pH; o incertitudine de 5 mV implică o incertitudine în valoarea pH-ului de 0,09 unități.

5. Electrozi de referință. După cum s'a arătat în alt loc (notele la tabelele VII-6, pag. 1794), electrodul de referință cel mai des întrebuințat este *electrodul de calomel* (potrivit principiului adoptat în acest manual, nu se descriu aci detalii constructive ale aparatelor).

Electrodul de calomel se utilizează în patru variante, după concentrația soluției de clorură de potasiu (saturată cu calomel) folosită la umplerea aparatelor : electrodul de calomel (prescurtat e. cal.) 0,1 N; e. cal 1 N; e. cal. 3,5 N și e. cal. saturat. In lucrări de mare precizie se preferă e. cal. 0,1 N, din cauza coeficientului său de temperatură scăzut. Pentru lucrări curente se folosește însă e. cal. sat., fiindcă acesta se prepară mai ușor. Apoi, când acesta din urmă se utilizează, cum este deobicei cazul, cu o punte salină de KCl sat., se elimină cel puțin una dintre legăturile lichide.

Scanned with OKEN Scanner

Potențialele acestor patru electrozi de calomel, față de electrodul de hidrogen standard sunt indicate în tabela VII-7-c.

6. Metoda practică de măsură și de calcul. Să ne imaginăm o pilă astfel alcătuită :

$$\text{El. } H_2 \text{ (Pt)} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Soluție I}\\ \text{pH} = \text{pH}_1\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Punte de}\\ \text{slție de}\\ \text{KCl sat.}\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Soluție II}\\ \text{pH} = \text{pH}_2\end{matrix} \;\Big|\; \text{El. } H_2 \text{ (Pt)}$$

Conform ecuației (6) de mai sus, potențialul electrodului din partea stângă va fi :

$$\text{pH}_1 = \frac{E_1}{2{,}303\ RT/F},$$

iar a electrodului din partea dreaptă :

$$\text{pH}_2 = \frac{E_2}{2{,}303\ RT/F}.$$

Forța electromotoare a pilei întregi, ΔE ($= E_2 - E_1$), va fi deci :

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \frac{\Delta E}{2{,}303\ RT/F}. \qquad (9)$$

Se definește astfel diferența între două valori pH și este evident că dacă se cunoaște o valoare pH absolută, cealaltă valoare pH se poate ușor calcula. Pentru a ajunge la acest rezultat, se montează unul dintre electrozi într'o soluție standard dintre cele menționate în tabela VII-7-b; pH-urile (corectate) acestor soluții au fost foarte exact determinate.

In practică, în loc de a se măsura diferența de potențial între doi electrozi de hidrogen, se măsoară pe rând potențialul unui electrod de hidrogen, umplut odată cu soluția cu pH necunoscut, iar apoi cu soluția standard, față de același electrod de calomel. Diferența între cele două f.e.m., astfel determinate, este egală cu potențialul ΔE al pilei compuse din doi electrozi de hidrogen (dacă se respectă condiția importantă ca cele două măsurători să fie făcute la aceeași temperatură). Așa dar, dacă prima pilă :

$$(-)\ \text{El. } H_2 \text{ (Pt)} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Soluție}\\ \text{pH necunoscut}\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{punte}\\ \text{KCl}\end{matrix} \;\Big|\; \text{El. calomel } (+)$$

are f.e.m. $= E$, iar a doua pilă :

$$(-)\ \text{El. } H_2 \text{ (Pt)} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Soluție}\\ \text{standard}\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{punte}\\ \text{KCl}\end{matrix} \;\Big|\; \text{El. calomel } (+)$$

are f.e.m. $= E_{\text{slție st.}}$ (în volți), pH-ul soluției necunoscute se poate calcula cu ajutorul ecuației :

$$\text{pH}_{\text{necunoscut}} - \text{pH}_{\text{slție. st.}} = \pm \frac{E - E_{\text{slție st.}}}{0{,}0001983\ T}. \qquad (10)$$

In ceeace privește semnul expresiei din membrul drept al acestei ecuații, se va reține următoarea regulă : dacă potențialul, E, al electrodului de hidrogen în soluția necunoscută este mai mare decât potențialul $E_{\text{slție st.}}$ al aceluiași electrod în soluția standard, semnul este plus; în caz contrar este minus. Cu alte cuvinte, dacă potențialul E este mai puțin pozitiv decât $E_{\text{slție st.}}$, semnul este plus și pH-ul soluției necunoscute este mai mare decât pH-ul soluției standard (v. și graficul VII-7-d). Valorile numitorului din ecuația (10), pentru diverse temperaturi, se găsesc în tabela VII-7-e.

Exemplu de calcul. Diferența de potențial a electrodului de calomel saturat față de electrodul de hidrogen în soluție de acetat standard, a fost găsită 0,5170 volți, iar diferența de potențial a electrodului de calomel saturat față de electrodul de hidrogen în soluția necunoscută, a fost găsită 0,6170 volți. Prin urmare, diferența dintre poten-

Scanned with OKEN Scanner

țialul soluției necunoscute și potențialul soluției standard este 0,1000 volți. Dacă măsurătoarea a fost făcută la 20 °C (293 °K), atunci:

$$pH_{necunoscut} - pH_{sol.\ st.} = 0{,}1000/(0{,}000198)\ (293)$$

sau, folosind pentru numitor valoarea indicată în tabela VII-7-c,

$$pH_{necunoscut} - pH_{sol.\ st.} = 0{,}1000/0{,}0581 = 1{,}721$$

și, prin urmare:

$$pH_{necunoscut} = 4{,}64 + 1{,}72 = 6{,}36.$$

Dacă, în altă încercare, potențialul E al soluției necunoscute a fost găsit 0,4170 volți, iar temperatura a fost 25 °C, se ajunge la:

$$pH_{necunoscut} = 4{,}64 - 1{,}69 = 2{,}95.$$

Rezultatul se va reda cu cel mult două zecimale. Nu este admisibil să se scrie a treia zecimală (chiar dacă ea este reproductibilă experimental), din cauza incertitudinii datorite potențialelor legăturilor lichide.

7. Influența presiunii barometrice și a temperaturii. În definiția electrodului standard de hidrogen idealizat, cu pH = 0, se presupune că hidrogenul este la presiunea de 1 atm, adică hidrogenul gazos saturat cu vapori de apă are presiunea parțială de 1 atm H_2. Presiunea barometrică joacă un rol dacă ea este diferită în momentul etalonării electrodului de calomel față de soluția standard și în momentul măsurării propriu zise.

O variație a presiunii dela p_1 la p_2 produce o diferență de potențial:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{0{,}000198\ T}{2} \log \frac{p_1}{p_2}. \qquad (11)$$

Dacă presiunea este mai mică în timpul măsurătorii decât în timpul calibrării, eroarea face ca potențialul, E, să devină mai pozitiv și invers. Efectul, deși mic, trebue uneori luat în considerare.

Exemplu. Se admite că etalonarea electrodului de calomel cu soluția standard s'a făcut la 25 °C și 760 mm presiune barometrică, iar măsurătoarea soluției necunoscute s'a făcut la aceeași temperatură, dar la 750 mm. La 25°, presiunea vaporilor de apă este 24 mm; presiunea parțială a hidrogenului a fost deci de 736 mm, respectiv 726 mm și prin urmare:

$$\Delta E = \frac{0{,}000198\ (273 + 25)}{2} \log \frac{736}{726} = 0{,}0015\ \text{V}.$$

Cum măsurătoarea soluției necunoscute s'a făcut la presiune mai joasă, corecțiunea aceasta trebue scăzută din f.e.m. măsurată. Corecția ce trebue adunată la valoarea pH este:

$$0{,}0015/0{,}059 = 0{,}025.$$

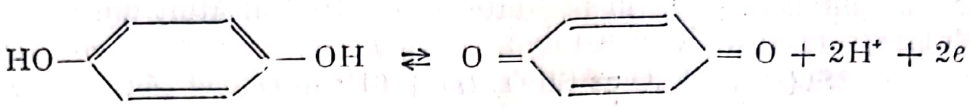
Dacă etalonarea electrodului de referință și măsurătoarea propriu zisă a soluției necunoscute s'au făcut la temperaturi deosebite, este necesar, în general, să se facă și o corecție de temperatură. Totuși, dacă se lucrează cu un electrod de calomel saturat și cu o soluție de acetat standard (v. tabela VII-7-b) se poate utiliza o proprietate avantajoasă a acestui sistem special de etalonare, anume aceea că forța sa electromotoare este independentă de temperatură, în limita erorilor experimentale, într'un interval destul de mare, de exemplu între circa 18° și 25 °C.

8. Electrozi de măsură. În scurta expunere de mai sus s'a luat în considerare, drept electrod de măsură, numai electrodul de hidrogen. Acesta are avantajul de a putea fi utilizat pe întreaga scară de pH, dar are și desavantajul de a fi sensibil la multe impurități ce pot apărea în soluțiile al căror pH urmează să fie determinat. In afară de electrodul de hidrogen, se mai utilizează drept electrozi de măsură și alți câțiva electrozi care, deși cu aplicații mai puțin generale, sunt de o utilizare mult mai comodă în anumite cazuri. Pentru o descriere amănunțită a acestor electrozi, trebue

să trimitem la tratatele de specialitate. Pro memoria sunt redate, în tabela VII-7-f, unele caracteristice ale principalilor electrozi de măsură, spre a permite o alegere a electrodului potrivit pentru un anumit caz particular. Urmează câteva indicaţii sumare asupra utilizării electrozilor de măsură curenţi.

Electrodul de chinhidronă este deosebit de simplu şi practic pentru măsurători de pH în soluţii acide şi neutre (v. tabela VII-7-f).

Un amestec de chinonă (ch) şi hidrochinonă (chH_2), în prezenţă de ioni de hidrogen, constitue un sistem oxido-reductor. Reacţia chimică ce are loc este:



sau prescurtat:

$$chH_2 \rightleftarrows ch + 2H^+ + 2e.$$

Potenţialul acestui sistem este redat de ecuaţia:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{ch}}{a_{chH_2}} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \qquad (12)$$

Chinhidrona este o combinaţie (aşa zisă moleculară) cu compoziţie constantă: 1 mol chinonă la 1 mol hidrochinonă. Electrodul de chinhidronă se obţine adăugând în soluţia al cărei pH se măsoară, puţină chinhidronă solidă. Aceasta formează o soluţie saturată, în care se cufundă conductorul (o mică placă sau sârmă de Pt). In soluţie chinhidrona este parţial disociată în chinonă şi hidrochinonă, realizându-se astfel concentraţii riguros egale ale acestor două substanţe. Dacă tăria ionică a soluţiei este mică, raportul activităţilor poate fi considerat constant (v. mai departe). In consecinţă, termenul din ecuaţia (12), care conţine activităţile chinonei şi hidrochinonei, este constant şi poate fi inclus în primul termen din membrul drept al acestei ecuaţii. Ecuaţia (12) combinată cu ecuaţia (2) devine:

$$E = E^0_{ch,\ H_2} + 2{,}303 \frac{RT}{F} pH. \qquad (13)$$

Termenul nou, $E^0_{ch,\ H_2}$, este potenţialul electrodului de chinhidronă faţă de electrodul normal de hidrogen şi are valoarea:

$$E^0_{ch,\ H_2} = 0{,}6994 - 0{,}00074\ (t - 25°),$$

iar potenţialul electrodului de chinhidronă faţă de electrodul de calomel KCl saturat este:

$$E^0_{ch,\ cal.} = 0{,}3636 - 0{,}00070\ (t - 25°).$$

Procedeul cel mai simplu pentru măsurarea pH-ului cu ajutorul electrodului de chinhidronă este de a alcătui un astfel de electrod cu soluţia de acetat standard (tabela VII-7-b) şi de a-l împreuna, prin intermediul unei punţi de KCl saturată, cu un electrod de calomel saturat. Se măsoară potenţialul $E_{soluţie\ st.}$ al acestei pile. Potenţialul electrodului de chinhidronă este mult mai pozitiv decât al oricărui electrod de hidrogen, chiar în soluţii foarte acide. Se montează apoi, în acelaşi mod, un electrod de chinhidronă în soluţia necunoscută şi i se măsoară potenţialul, E, faţă de acelaşi electrod de calomel, la aceeaşi temperatură ($\pm$ 0,5°) ca în cazul primei măsurători. Se aplică ecuaţia (10) luându-se din tabela VII-7-b, valoarea pH a soluţiei de acetat standard şi valoarea numitorului din tabela VII-7-e. Se alege semnul plus dacă potenţialul soluţiei de acetat standard este mai puţin pozitiv decât al soluţiei necunoscute şi viceversa. Domeniul de utilizare al electrodului de chinhidronă se poate vedea din tabela VII-7-f.

In soluţii mai bazice decât aproximativ pH=7,5, se obţin valori eronate, din cauza ionizării hidrochinonei, care se comportă ca un acid slab şi din cauza oxidării ei cu oxi-

Scanned with OKEN Scanner

genul din aer. Metalele grele, în cantități mici, nu au influența defavorabilă observată la electrodul de hidrogen. Potențialul electrodului de chinhidronă este însă modificat sensibil de toate sărurile și chiar de neelectroliți. Acest „efect salin" este atribuit modificării activităților chinonei și hidrochinonei, prin săruri. Efectul salin este, până la o anumită limită, proporțional cu concentrația electrolitului. Valoarea sa, pozitivă sau negativă, după natura electrolitului, variază între + 0,02 și — 0,05 unități pH pentru 1 echivalent de electrolit la 1 litru de soluție. Așa dar, pentru soluții mai diluate, decât 0,1 *N*, efectul salin este neglijabil.

Electrodul de antimoniu este în realitate un electrod alcătuit din antimoniu metalic și trioxidul său; reacția chimică este:

$$2Sb(s) + 3H_2O \rightleftarrows Sb_2O_3\ (s) + 6H^+ + 6e.$$

Potențialul electrodului de antimoniu este redat de ecuația:

$$E = E^0_{Sb,\ Sb_2O_3,\ H_2O} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \qquad (14)$$

Activitățile antimoniului, oxidului de antimoniu și apei fiind egale cu unitatea, potențialul depinde numai de activitatea ionilor de hidrogen din soluția în care este cufundat.

Un electrod de antimoniu practic se obține turnându-se antimoniu topit, în prezența aerului, în forma unei mici vergele; în modul acesta, antimoniul se oxidează suficient pentru ca un adaus ulterior de oxid să nu mai fie necesar. La unul din capetele vergelei se fixează o sârmă, iar celălalt capăt se înmoaie în soluția al cărui pH trebue măsurat; electrodul de măsură, astfel obținut, se cuplează printr'o punte salină cu un electrod de referință.

Fiecare electrod de antimoniu are un potențial puțin deosebit de al altui electrod construit în același mod. Deaceea este neapărat necesară o etalonare cu una din soluțiile tabelei VII-7-b (procedeu recomandat pentru toți electrozii). La pH-uri mai mari decât 7, etalonarea trebue făcută cu o soluție standard cu un pH cât mai apropiat de al soluției al cărui pH se măsoară. Este recomandabil să se etaloneze fiecare electrod de antimoniu individual cu mai multe soluții standard, în domeniul de pH ce interesează și să i se traseze pe hârtie milimetrică o curbă a variației potențialului în funcție de pH (curbă similară cu aceea din graficul VII-7-d, dar la scară mai mare).

Electrodul de antimoniu este un înlocuitor foarte avantajos al electrodului de hidrogen și poate fi folosit cu mult succes în lucrări industriale de serie, ce nu cer o precizie prea mare. Calculul după tabela VII-7-e.

Electrodul de sticlă reprezintă cel mai important progres realizat în acest domeniu. O foaie subțire, dintr'o sticlă moale de o anumită compoziție, se comportă ca o membrană permeabilă numai pentru ioni de hidrogen. Dacă de ambele părți ale unei astfel de membrane se află soluții cu pH-uri deosebite, diferența de potențial dintre aceste soluții este dată de expresia:

$$E = \frac{RT}{F}(pH_1 - pH_2). \qquad (15)$$

Diferența de potențial, E, se poate măsura, în principiu, introducând în fiecare din cele două soluții, electrozi metalici inerți. Dacă presupunem că una din soluții este o soluție tampon cu pH cunoscut, de exemplu una din soluții este o soluție acetat standard cu $pH_1 = 4{,}64$, iar cealaltă soluție are un pH necunoscut, atunci acest $pH = pH_2$ poate fi calculat după ecuația de mai sus.

In practică survine însă un fenomen accesoriu, de care trebue să se țină seamă. După definiția de mai sus, dacă cele două soluții aflate de ambele părți ale membranei de sticlă sunt identice, diferența de potențial trebue să fie zero. In realitate, se observă și în acest caz, un așa numit *potențial de asimetrie* datorit probabil unor diferențe de tensiune între suprafața externă și internă a sticlei. Potențialul unui astfel de elec-

Scanned with OKEN Scanner

trod, chiar arătând potenţial de asimetrie, variază totuşi proporţional cu pH-ul soluţiei, în acelaşi mod ca la electrodul reversibil de hidrogen. Fiecare electrod individual trebue însă etalonat cu o soluţie standard cu pH cunoscut.

Conform teoriei date de *B. L. Nicolski* (1937), H^+ ca şi Na^+ (sau alt cation al sticlei) se distribue între straturile superficiale ale sticlei şi soluţiei, formând un sistem în echilibru termodinamic.

Electrodul de sticlă are, deobicei, forma unei eprubete lungi sau a unui balonaş cu gât lung. Electrodul, în care se cufundă un conductor metalic, se umple cu o soluţie cu aciditate constantă. Se utilizează fie un electrod de Ag/AgCl în HCl 0,1 *N*, fie un conductor de platină, înmuiat într'o soluţie de ftalat acid de potasiu standard (tabela VII-7-b) saturat cu chinhidronă. Electrodul de sticlă astfel pregătit se cufundă în soluţia experimentală. Formula unui electrod de sticlă, cu conductor de Ag/AgCl, va fi deci :

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl}\ (s),\ \text{HCl}\ 0{,}1\ N \mid \text{sticlă} \mid \text{soluţia}.$$

Se măsoară f.e.m. a pilei constituită din acest electrod şi un electrod de referinţă, deobicei un electrod de calomel saturat, legătura făcându-se printr'o punte de KCl sat. Drept soluţie se foloseşte mai întâi o soluţie standard (tabela VII-7-b) cu un pH apropiat de cel căutat şi se măsoară potenţialul $E_{\text{sl}\c{t}\text{ie st.}}$ al electrodului de sticlă faţă de această soluţie. Se înlocueşte apoi soluţia standard prin soluţia cu pH necunoscut şi se determină potenţialul E, al electrodului de sticlă faţă de această soluţie. pH-ul se află cu ajutorul formulei cunoscute :

$$\text{pH} = \pm \frac{E - E_{\text{sl}\c{t}\text{ie st.}}}{0{,}0581} + \text{pH}_{\text{sl}\c{t}\text{ie st.}}\ (\text{la } 20\,^\circ\text{C}).$$

Semnul + sau — este determinat de faptul dacă f.e.m. devine mai mare sau mai mică, la înlocuirea soluţiei standard prin soluţia necunoscută. Dacă f.e.m. devine mai mică, pH-ul soluţiei necunoscute este mai mic decât acela al soluţiei standard şi vice-versa. Prin „mai mic'' se înţelege şi cazul în care sensul curentului este inversat, ceeace se întâmplă în soluţii foarte acide (v. graficul VII-7-d). Pentru valoarea numitorului la alte temperaturi decât 20 °C, v. tabela VII-7-e.

Se fabrică şi electrozi de sticlă cu un strat metalic interior care fac inutilă folosirea unui electrod de referinţă interior, ca în cazul descris mai sus.

La pH-uri ridicate, potenţialul electrodului de sticlă nu mai variază proporţional cu pH-ul (v. tabela VII-7-f); deaceea electrodul de sticlă trebue etalonat, în mod special, pentru asemenea pH-uri mari. Cu toată această restricţie, electrodul de sticlă are marele avantaj faţă de electrodul de hidrogen, de a nu se „otrăvi'' şi de a putea servi în orice fel de soluţii, chiar puternic oxidante, conţinând săruri de metale grele sau materii colorante reductibile, chiar în concentraţii mari.

9. Soluţii tampon. In tabelele VII-8-a...i sunt redate compoziţiile unor soluţii tampon, cuprinzând toate valorile de pH între pH = 1,10 şi pH = 12,90, cu gradaţii de 0,01 unităţi pH, la 20 °C. Asemenea soluţii se utilizează în determinările colorimetrice ale pH-ului; valorile pH din tabele sunt verificate prin măsurători potenţiometrice (şi reproductibile exact, cu condiţia să se utilizeze reactivii cei mai puri).

Tabelele VII-8-j şi m redau compoziţia unei serii de amestecuri tampon, uşor de obţinut şi cuprinzând un interval mare de pH. Tabela VII-8-k redă unele amestecuri cu pH constant din domeniul alcalin. In sfârşit, în tabela VII-8-l s'au compilat valorile pH ale amestecurilor de carbonat şi bicarbonat de sodiu.

Se mai amintesc aici câteva proprietăţi ale soluţiilor tampon. Se pune întrebarea, ce domeniu de pH este acoperit de un amestec tampon, compus dintr'un acid şi din sarea sa? Să admitem că acidul are o constantă de disociere $K_a = 10^{-5}$. Atunci, într'un amestec de acid şi sarea sa, în proporţie de 100 : 1, concentraţia ionilor de hi-

Scanned with OKEN Scanner

drogen va fi (C_a = concentraţia acidului, iar C_s = concentraţia sării, în moli la 1 litru):

$$C_{H^+} = \frac{C_a}{C_s} K_a \qquad (16)$$

$$C_{H^+} = \frac{100}{1} K_a = 100 \cdot 10^{-5} = 10^{-3}; \quad pH = 3.$$

In amestecul 1 mol acid la 100 moli sare:

$$C_{H^+} = \frac{1}{100} K_a = 10^{-7}$$

iar $pH = 7$.

S'ar putea deduce de aici că este posibil să se prepare, cu ajutorul acestui sistem acid-sare, amestecuri tampon cu toate valorile pH cuprinse între 3 şi 7. In realitate, această concluzie nu este perfect justificată, fiindcă nu toate aceste amestecuri ar împlini condiţia fundamentală a unui tampon, aceea de a nu-şi schimba pH-ul când i se adaugă mici cantităţi de acid sau de bază. Să considerăm următoarele trei soluţii tampon:

I. Acid 0,01 N + sare 0,0001 N; $C_{H^+} = 10^{-3}$; $pH = 3$.
II. Acid 0,01 N + sare 0,01 N; $C_{H^+} = 10^{-5}$; $pH = 5$.
III. Acid 0,0001 N + sare 0,01 N; $C_{H^+} = 10^{-7}$; $pH = 7$.

Dacă în 100 cm³, din fiecare din aceste soluţii, se introduc 0,5 cm³ dintr'o soluţie NaOH 0,01 N (o cantitate de bază care ar putea fi uşor cedată de sticlele în care se conservă soluţiile), pH-ul acestor soluţii variază în modul următor:

$$\text{I. } C_{H^+} = \frac{100}{1,5} K_a = 6,7 \cdot 10^{-4}; \quad pH = 3,17.$$

$$\text{II. } C_{H^+} = \frac{99,5}{100,5} K_a = 9,9 \cdot 10^{-6}; \quad pH = 5,00.$$

$$\text{III. } C_{H^+} = \frac{0,5}{100,5} K_a = 5 \cdot 10^{-8}; \quad pH = 7,30.$$

După cum se vede, aceeaşi cantitate de bază modifică sensibil pH-ul soluţiilor I şi III, dar lasă practic neschimbat pH-ul soluţiei II. Aşa dar, această soluţie din urmă are o *capacitate de tamponare* mai mare. Cea mai mare capacitate de tamponare se observă atunci când amestecul conţine concentraţii molare egale de acid şi sare, iar capacitatea de tamponare creşte cu cât aceste concentraţii sunt mai mari.

Pentru scopuri practice se utilizează soluţii cu o concentraţie totală de acid şi de sare de ordinul 0,05 până la 0,1 M. Asemenea amestecuri au o acţiune tampon aproximativ între limitele 10 acid : 1 sare şi 1 acid : 10 sare; sunt deci eficace în intervalul de pH:

$$pH = pK_a \pm 1.$$

După cum se ştie, atunci când concentraţiile acidului şi ale sării sale sunt în proporţia 1 : 1, soluţia are:

$$pH = pK_a \qquad (17)$$

(v. notele la tabelele VII-5, ecuaţia 33, pag. 1766).

Aşa dar, pentru a prepara un amestec tampon stabil pe un interval de pH dela 3 la 5, se va utiliza un acid cu o constantă de ionizare $K_a = 10^{-4}$ etc.

Din ecuaţia (16) s'ar putea deduce că numai raportul concentraţiilor acidului şi ale sării (alături de K_a) determină pH-ul soluţiei respective şi că acesta este independent de concentraţia totală; cu alte cuvinte: pH-ul unei soluţii tampon nu variază la diluarea acestei soluţii cu apă curată. Această concluzie este numai aproximativ

Scanned with OKEN Scanner

exactă, fiindcă pH-ul este determinat, în realitate, de activităţile ionilor prezenţi şi nu de concentraţiile lor. Forma exactă a ecuaţiei (16) este deci:

$$a_{H^+} = \frac{a_a}{a_s} K_a = \frac{C_a \cdot f_a}{C_s \cdot f_s} K_a. \tag{18}$$

Coeficientul de activitate al acidului nedisociat, f_a, poate fi considerat ca aproximativ egal cu unitatea, în timp ce f_s, coeficientul de activitate al anionului este cu atât mai mic, cu cât concentraţia este mai mare (v. notele la tabelele VII-5). Deviaţiile sunt mici, dar totuşi semnificative în lucrări exacte. Pe de altă parte, dacă se adaugă soluţiei tampon o sare neutră, de exemplu KCl, f_s devine mai mic şi deci activitatea ionilor de hidrogen creşte.

Dacă se diluează cu apă un amestec tampon de fosfaţi, cu compoziţia indicată în tabela VII-8-f, şi cu pH = 7,00, astfel încât volumul să se dubleze, pH-ul devine = 7,05; dacă se diluează de 5 ori pH = 7,13, de 10 ori pH = 7,17, de 20 de ori pH = = 7,18.

10. Determinarea colorimetrică a pH-*ului.* Un *indicator* de acid-bază este o substanţă care, în anumite limite, îşi schimbă culoarea în raport cu concentraţia sau mai exact cu activitatea ionilor de hidrogen din soluţie; este deci posibil să se determine pH-ul acestei soluţii, prin observarea culorii unui indicator adăugit.

Cercetarea structurii chimice a indicatorilor a arătat că aceştia pot exista în două forme tautomere, deosebite prin culoarea (şi structura) lor. In una din aceste forme indicatorul funcţionează ca un acid slab, în cealaltă ca o bază slabă (în sensul teoriei lui Brönsted, a acizilor şi a bazelor). In cazul unui indicator acid, se stabileşte deci, în soluţie, un echilibru de ionizare:

$$\underset{\text{acid}}{HIn} \rightleftarrows \underset{\text{bază}}{H^+ + In^-}$$

culoare acidă — culoare bazică

Deci, conform legii maselor:

$$K_{In} = \frac{C_{H^+}\, C_{In^-}}{C_{In}}, \tag{19}$$

iar

$$C_{H^+} = K_{In} \frac{\text{formă neionizată}}{\text{formă ionizată}}, \tag{20}$$

în care K_{In} este constanta de ionizare a indicatorului sau *constanta indicatorului.* Pentru ca o substanţă să fie un bun indicator acid-bază (sau un bun indicator pH), numărătorul şi numitorul ecuaţiei (19) adică forma ionizată şi forma neionizată a substanţei trebue să corespundă unor culori deosebite, iar variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţie trebue să fie însoţită de o variaţie marcată a culorii.

Ecuaţia (19) poate fi scrisă şi în forma:

$$C_{H^+} = K_{In} \frac{1-\alpha}{\alpha}, \tag{21}$$

în care α este fracţiunea din numărul total de moli prezenţi de indicator, ce se află în formă ionizată.

Din ecuaţia (19) se vede că, la concentraţii mari de ioni H^+, proporţia formei HIn va fi mare, iar soluţia va avea culoarea acestei forme; la concentraţii mici de ioni de hidrogen, în soluţie bazică, soluţia va avea culoarea formei In^-.

Ecuaţiile (19) şi (21) pot fi exprimate, în termeni de pH şi astfel:

$$pH = pK_{In} + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn}} \tag{22}$$

$$pH = pK_{In} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}, \tag{23}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $pK_{In} = -\log K_{In}$.

Unii indicatori sunt baze, în starea în care sunt utilizaţi deobicei (de exemplu metil-oranj). Aceştia pot fi însă consideraţi, fără niciun inconvenient, ca nişte acizi, ştiut fiind că oricărui acid îi corespunde o bază conjugată şi că, între constanta de ionizare acidă şi constanta de ionizare bazică, există o relaţie simplă (v. notele la tabelele VII-5, ecuaţia 36, pag. 1767).

Vom admite că nuanţa formei ionizate In^-, începe să fie abia vizibilă atunci când 9% din cantitatea totală de indicator se află în această formă, adică atunci când $\alpha = 0{,}09$. Urmează din ecuaţiile (20...23) că limita concentraţiei ionilor de hidrogen la care indicatorul mai arată culoarea sa acidă este:

$$C_{H^+} = K_{In} \frac{0{,}91}{0{,}09} \cong 10\ K_{In}$$

$$pH = pK_{In} - 1. \qquad (24)$$

Pe de altă parte, atunci când 91% din indicator se află în forma disociată, In^-, culoarea formei nedisociate, HIn, nu va mai fi vizibilă; concentraţia ionilor de hidrogen, la care indicatorul arată culoarea bazică, va fi deci:

$$C_{H^+} = K_{In} \frac{0{,}09}{0{,}91} \cong \frac{1}{10} K_{In}$$

$$pH = pK_{In} + 1. \qquad (25)$$

Intervalul de virare al unui indicator poate fi deci apreciat, în mod foarte aproximativ, ca fiind de 2 unităţi pH, câte o unitate de fiecare parte a exponentului indicatorului, pK_{In}. Diverşii indicatori se deosebesc prin valoarea exponenţilor lor; în consecinţă şi intervalul de virare variază dela un indicator la altul.

Când un indicator este ionizat în proporţia de 50%, adică $\alpha = 0{,}5$, atunci, din ecuaţia (23) rezultă că:

$$pH = pK_{In}. \qquad (26)$$

Indicatorul arată deci exact culoarea intermediară între cele două forme, atunci când concentraţia (sau mai exact activitatea) ionilor de hidrogen este egală cu constanta sa de ionizare.

Constanta indicatorului se determină cu ajutorul ecuaţiei (26). Se prepară două soluţii, conţinând aceeaşi cantitate de indicator, una în forma complet acidă, cealaltă în forma complet bazică. Aceste două soluţii se suprapun. Culoarea rezultată se compară cu culoarea unor soluţii obţinute din diferite amestecuri tampon, de felul celor din tabelele VII-8, în care s'a adăugat o cantitate de indicator dublă aceleia din primele soluţii. pH-ul aceleia dintre soluţii, a cărei culoare corespunde culorii soluţiilor suprapuse, este egal cu exponentul, pK_{In}, al indicatorului (pentru amănunte v. tratatele de specialitate).

In tabela VII-9-a sunt redaţi principalii indicatori pH şi exponenţii lor pK_{In}. In această tabelă se mai arată, pentru unii indicatori, concentraţiile molare ale soluţiilor având aceeaşi intensitate de culoare.

Pentru determinarea colorimetrică a pH-ului se utilizează una din următoarele două metode:

a. Determinarea pH-ului cu soluţii tampon. Se alege, prin încercări preliminare, un indicator care arată o culoare intermediară definită, în soluţia cu pH necunoscut. Se prepară o serie de soluţii tampon cu pH-uri cunoscute, situate în regiunea de pH a soluţiei necunoscute (v. tabelele VII-8). Se adaugă aceeaşi cantitate de indicator în toate soluţiile şi se compară culorile. Dacă eroarea salină nu este prea mare (v. mai jos), pH-ul soluţiei necunoscute este egal cu pH-ul soluţiei tampon, având aceeaşi culoare. Dacă se dispune de un număr destul de mare de soluţii tampon, se poate atinge, prin această metodă, o precizie de 0,05 unităţi pH. Intr'o oarecare măsură se poate ţine seamă, când este cazul, şi de culoarea proprie a soluţiei cu pH necunoscut.

Scanned with OKEN Scanner

b. Determinarea pH-*ului fără soluţii tampon.* Diferitele metode bazate pe acest principiu, pornesc dela premisa că schimbarea culorii indicatorului folosit este exact proporţională cu cantitatea de indicator (considerat ca un acid monobazic) neutralizată. Cu alte cuvinte, combinând ecuaţia (20) cu (23):

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{In}} + \log \frac{\text{culoarea formei ionizate}}{\text{culoarea formei neionizate}}. \qquad (27)$$

Aşa dar, dacă se cunoaşte constanta indicatorului (tabela VII-8-a) şi se determină colorimetric fracţiunea din indicatorul adăugat care şi-a schimbat culoarea, egală cu α, se poate calcula pH-ul soluţiei necunoscute cu ajutorul ecuaţiei (23).

Pentru a uşura calculul, se poate utiliza tabela VII-9-b, redând valorile $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$, în funcţie de valori α determinate experimental, colorimetric. (In privinţa metodelor şi aparatelor pentru această determinare, v. tratate de specialitate.) Valorile α din tabelă sunt zecimalele valorilor α reale.

Exemplu. S'a măsurat $\alpha = 0{,}437$ (sau 43,7%). Din tabela VII-9-b se extrage:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = -0{,}11.$$

Aplicând ecuaţia (23):

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{In}} - 0{,}11.$$

Indicatorul folosit fiind albastrul-bromtimol (v. $\mathrm{p}K_{\mathrm{In}}$ în tabela VII-9-a):

$$\mathrm{pH} = 7{,}07 - 0{,}11 = 6{,}96.$$

Prezenţa unor cantităţi mai mari de săruri neutre, în soluţie, produce o schimbare a culorii indicatorului, care nu se datoreşte unei variaţii a pH-ului şi care, prin urmare, produce o eroare în determinarea de pH („eroare salină"). Acest efect se datoreşte, în cea mai mare parte, unei modificări a activităţii uneia sau ambelor forme ale indicatorului. In deducerea ecuaţiilor (19)...(23), s'au considerat concentraţii în loc de activităţi, ceeace, după toate cele spuse înainte, este o aproximaţie valabilă numai la tării ionice mici. Forma exactă a ecuaţiei (23) va fi deci:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{In}} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + \log \frac{f_{\mathrm{In}^-}}{f_{\mathrm{HIn}}}, \qquad (28)$$

în care ultimul termen, raportul coeficienţilor de activitate, poate fi calculat, pentru o anumită tărie ionică, μ, cu ajutorul teoriei electroliţilor tari (v. notele la tabelele VII-5, pag. 1764). In tabela VII-9-a s'au redat corecţiile de făcut la valorile $\mathrm{p}K_{\mathrm{In}}$ ale unora dintre indicatori, pentru tăria ionică $\mu = 0{,}5$.

11. Potenţiale de oxido-reducţie. După cum s'a arătat în notele dela pag. 1793, ecuaţia (24), potenţialul unui sistem oxido-reductor, în raport cu potenţialul electrodului standard de hidrogen, este redat de expresia:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{o}{r}, \qquad (29)$$

în care E^0 este potenţialul standard de oxido-reducţie al sistemului respectiv, n este numărul de electroni ce apar în ecuaţia chimică, o este concentraţia sau mai exact activitatea stării oxidate, iar r este activitatea stării reduse. Pentru temperatura de 25 °C şi $n = 1$, ultimul termen al ecuaţiei are deci valoarea 0,0591 log o/r. Este uşor de văzut că potenţialul standard de oxido-reducţie, E^0, este potenţialul sistemului oxido-

Scanned with OKEN Scanner

reductor pentru cazul când $o = r$. Potențiale de oxido-reducție standard, pentru diferite sisteme, se găsesc în tabela VII-6-f.

In aceste reacții de oxido-reducție, la care participă și ioni de hidrogen, activitatea acestora intră în termenul logaritmic, obținându-se o expresie de tipul celei din ecuația (12) de mai sus. Pentru multe scopuri este practic să se mențină activitatea ionilor de hidrogen constantă; în acest caz se include termenul respectiv în potențialul standard, așa că ecuația (29) devine:

$$E = E^{0\prime} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{o}{r}. \qquad (30)$$

Potențialele de oxido-reducție, E^0, din tabela VII-6-f, corespund acestei definiții.

Un *indicator reversibil de oxido-reducție* este o substanță, sau, mai corect, un sistem oxido-reductor, arătând o culoare deosebită în starea oxidată și în starea redusă. Amestecuri ale celor două stări, în proporții deosebite, corespund deci unor potențiale de oxido-reducție deosebite și au culori deosebite (sau intensitatea culorii este deosebită). Fiecare culoare corespunde deci unui potențial deosebit, care, la rândul său, depinde de potențialul standard al sistemului și, uneori, și de concentrația ionilor de hidrogen a soluției.

Dacă se adaugă o cantitate mică de indicator (un alt sistem oxido-reductor) se ajunge la un echilibru în care potențialul indicatorului este același cu al sistemului oxido-reductor inițial, în exces. Din culoarea indicatorului adăugat se poate deci determina potențialul oxido-reductor al sistemului din soluție.

Utilizarea indicatorilor de oxido-reducție se aseamănă mult cu aceea a indicatorilor de pH. Presupunând că ochiul liber sau aparatele sunt capabile să deceleze o variație de culoare atunci când 9% din indicatorul (în stare redusă) s'a oxidat, atunci $o/r = 9/91 \cong 1/10$; la cealaltă limită, presupunând că nu se mai poate distinge culoarea indicatorului redus în proporție de 91%, față de culoarea indicatorului complet redus, vom avea: $o/r = 91/9 \cong 10$. Dacă n, pentru sistemul indicatorului este 2 (cum este deobicei cazul), atunci limitele aproximative între care indicatorul poate fi utilizat sunt: $E^0 + 0{,}059/2 = E^0 + 0{,}029$ și $E^0 - 0{,}029$ volți. Așa dar, pentru a putea fi utilizat, un indicator de oxido-reducție trebue să aibă un potențial standard de oxido-reducție foarte apropiat de acela al soluției cercetate.

In tabela VII-10 este redată o listă de indicatori de oxido-reducție și potențialele lor standard, $E^{0\prime}$, în soluții cu pH = 7. Asemenea indicatori se folosesc în biologie. In aceeași tabelă se mai redau și alți indicatori folosiți în scopuri analitice, în soluții acide.

In ultima coloană a tabelei VII-10 este redată puterea reducătoare a sistemului de indicatori respectivi, exprimată printr'o mărime cu simbolul rH. Pentru definiția acesteia se reamintește ecuația (29) din notele la tabelele VII-6, care poate fi scrisă și în forma:

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{2F} \ln P \qquad (31)$$

sau, pentru 25 °C:

$$E = -0{,}059 \log a_{H^+} + \frac{0{,}059}{2} \log P, \qquad (32)$$

$$E = 0{,}059\, p\,H + 0{,}029 \log P. \qquad (33)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă, prin analogie cu definiția pH-ului se definește o nouă mărime $-\log P = rH$, se obține:

$$E = 0{,}059\ pH - 0{,}029\ rH, \tag{34}$$

de unde:

$$rH = \frac{0{,}059\ pH - E}{0{,}029}. \tag{35}$$

rH reprezintă deci valoarea inversă a presiunii de hidrogen (reală sau fictivă) exercitată de un sistem oxido-reductor.

VII-11. HÂRTII INDICATOARE DE pH

VII-11-a. Hârtii cu indicatori unitari

Felul hârtiei	Concentrația soluției de indicator %	Aplicabilă între pH=	Observația se face la n minute după depunerea picăturii pe hârtie n=	Precizie și observații
Roșu de Congo . . .	0,1	2,5...4,0	5	Circa 0,2 pH. După uscare petele albastre devin din nou roșii.
Metil-oranj	0,2	2,6...4,0	2	0,2 pH. Mai sensibilă la diluare decât hârtia Congo. Aceasta din urmă este preferabilă pentru multe scopuri.
Alizarină	0,1	4,6...5,8	5	0,2...0,3 pH
Azolitmin	1	5,5...8,0	5...60	0,2 pH. Nu se va usca, când este prezent acid boric (amestec tampon).
Turnesol roșu	—	6,6...8,0	5...60	idem
Turnesol albastru . .	—	6,0...8,0	5...60	idem
Galben briliant . . .	0,2	6,8...8,5	5...60	idem
Roșu-fenol	0,1	7,0...8,2	2...30	0,2 pH
Roșu-cresol	0,1	7,6...9,0	2...30	0,2 pH
α-Naftolftaleină . . .	0,2	8,2...9,5	5	0,2 pH
Curcuma	0,1	7,0...9,0	10	
Timolftaleină	0,1	10...11	2	

Scanned with OKEN Scanner

VII-11-b. Hârtii indicatoare de pH, cu amestecuri de indicatori

pH	Soluţia pentru prepararea hârtiei	Intrebuinţare şi observaţii
pH = 1,5	40 cm³ galben-metanil (sl̦ie 0,1 % în alcool); 5 cm³ verde-briliant (0,1 % în apă); 10 cm³ albastru-metilen (0,1 % în apă); 5 cm³ HCl conc.; 10 cm³ alcool; 5 cm³ apă.	La pH<1,5, violet deschis; la pH > 1,5, verde.
pH = 2,0	40 cm³ galben-metanil (0,1 % în alcool); 20 cm³ roşu-bordeaux (0,1 % în apă); 20 cm³ albastru-metilen (0,1 % în apă); 5 cm³ HCl conc.; 10 cm³ alcool; 5 cm³ apă.	La pH<2,0, violet deschis; la pH > 2,0, albastru-verde.
pH = 2,5	75 cm³ metil-oranj (0,05 % în alcool 50 %); 18 cm³ verde-briliant; 12 cm³ albastru-metilen (ambele 0,1 % în apă). Culoarea hârtiei uscate: verzuie.	La pH<2,5, violet; la pH> 2,5, albastru-verde. Viraj net; foarte bună hârtie indicatoare.
pH = 3,0	75 cm³ metil-oranj; 12 cm³ albastru-metilen (soluţii ca mai sus). Culoarea hârtiei: verde deschis.	La pH<3,0, violet deschis; la pH> 3,0, verde. Viraj puţin net, dar hârtia bine utilizabilă.
pH = 3,5	75 cm³ metil-oranj; 4,5 cm³ roşu-bordeaux; 12 cm³ albastru-metilen (soluţii ca mai sus). Culoarea hârtiei: verde deschis.	La pH<3,5, roşu (violet); la pH> 3,5, galben-verde (cu nuanţă albastră).
pH = 4,0	50 cm³ albastru-bromfenol; 20 cm³ galben-metanil (ambele 0,1 % în alcool); 30 cm³ apă. Culoarea hârtiei este neuniformă, în parte galbenă, în parte verde.	La pH<4,0, galben-verde; la pH> 4,0, violet (cerc interior galben, cerc exterior violet). Viraj neclar.
pH = 4,5	50 cm³ verde-bromcresol (0,1 % în alcool); 17,5 cm³ roşu-bordeaux (0,1 % în apă); 32,5 cm³ apă. Culoarea hârtiei: galben deschis.	La pH<4,5, galben-roz; la pH > 4,5, albastru. După alt observator: la pH = 4,0...4,4, violet; la pH = 4,6, cerc violet palid, cu inel verde.

Scanned with OKEN Scanner

VII-11-b (continuare)

pH	Soluţia pentru prepararea hârtiei	Intrebuinţare şi observaţii
pH = 5,0	50 cm³ verde-bromcresol; 30 cm³ roşu-bordeaux; 15 cm³ galben-metanil. Culoarea hârtiei: galben-brun.	La pH<5,0, galben-brun (sau roz); la pH>5,0 (mai exact la pH 4,8), cerc violet cu margine verde (rămâne neschimbat la pH 5,0 şi 5,2).
pH = 5,5	50 cm³ purpură-bromcresol (0,1 % în alcool); 14 cm³ roşu-bordeaux; 4,5 cm³ albastru-metilen; 32 cm³ apă. Culoarea hârtiei: galben-verzui.	La pH<5,5, galben-murdar; la pH>5,5, violet. Hârtie indicatoare preţioasă.
pH = 6,0	50 cm³ purpură-bromcresol; 2 cm³ roşu-bordeaux; 6 cm³ galben-metanil (soluţii ca mai sus); 54 cm³ apă. Culoarea hârtiei: galben deschis.	La pH<6,0, galben-murdar; la pH>6,0, violet (violet mai pronunţat la 6,2).
pH = 6,5	50 cm³ roşu-metil (0,1 % în alcool); 8 cm³ roşu-bordeaux; 15 cm³ albastru-metilen; 27 cm³ apă + 1 picătură de bază pentru a obţine culoare verde.	La pH<6,5, roşu; la pH>6,5, verde. Virajul nu este prea net.
pH = 7,0	50 cm³ roşu-fenol (0,1 % în alcool); 7,5 cm³ albastru-metilen; 42 cm³ apă. Culoarea hârtiei: galben-verzui.	La pH<6,6, kaki; la pH=6,6, cerc albăstrui; la pH = 6,8, cerc albastru; la pH = 7,0, albastru-violet; la pH = 7,2, violet-brun. Virajul nu este net, dar hârtia utilizabilă.
pH = 7,5	50 cm³ roşu-fenol; 30 cm³ verde-briliant; 20 cm³ apă.	La pH< 7,5, verde; la pH>7,5, lila.
pH = 8,0	50 cm³ roşu-cresol (0,1 % în alcool); 10 cm³ verde briliant; 40 cm³ apă.	La pH<8,0, verde; la pH=8,0, albastru-cenuşiu; la pH>8,0, violet deschis.
pH = 9,3	Soluţii de fenolftaleină (0,3 %) şi alfa-naftolftaleină (0,1 %) ambele în alcool de 70 %. Culoarea hârtiei: roz palid.	La pH = 9,2, verde palid; la pH = 9,4, cerc roz cu margine verde; la pH = 9,6, violet cu margine verde; la pH = 9,8 roşu-violet închis. Hârtie foarte utilă pentru neutralizări la pH = 9,2... 9,4.

Scanned with OKEN Scanner

VII-11-b (continuare)

pH	Soluţia pentru prepararea hârtiei	Intrebuinţare şi observaţii
pH=9,7	Soluţii de fenolftaleină (0,1 %) şi alfa-naftolftaleină (0,1 %) în alcool de 70 %.	La pH=9,4, verde-curat; la pH=9,6, cerc roz violet, cu margine verde; la pH= 9,8, cerc roşu-violet.

Note la tabelele VII-11. In multe lucrări analitice şi preparative, este necesar să se prepare soluţii cu un anumit pH. Dacă precizia cerută este mică (± 0,2 unităţi pH) şi dacă soluţiile sunt incolore, se pot folosi pentru asemenea determinări *aproximative*, dar *rapide*, hârtii indicatoare de pH. Asemenea hârtii sunt de mare folos şi la identificarea calitativă a reactivilor (acizi tari, acizi slabi, baze) şi pentru identificarea gazelor (amoniac, acizi). Pentru acizi minerali puternici este utilă hârtia de roşu de Congo; pentru acizi slabi (acizi organici) hârtia de turnesol; pentru baze, hârtia de fenolftaleină etc. In asemenea scopuri se folosesc, deobicei, hârtii obţinute cu un singur indicator (tabela VII-11-a); pentru a prepara o soluţie cu un anumit pH sunt mai utile hârtiile indicatoare obţinute cu amestecuri de indicatori (tabela VII-11-b).

Pentru prepararea hârtiilor indicatoare se foloseşte, de preferinţă, o hârtie de filtru cantitativă deasă. Se poate utiliza şi o hârtie de scris, de calitate bună. Hârtia se spală cu acid clorhidric şi cu soluţie de amoniac, apoi cu apă distilată şi se usucă. Hârtia astfel preparată, se înmoaie de mai multe ori în soluţia de indicator (v. compoziţia în tabele) şi se atârnă, pentru uscare, într'o cameră lipsită de gaze acide sau bazice. După uscare, hârtia indicatoare se taie în fâşii, îndepărtându-se marginile. Fâşiile se conservă ferite de aer şi de lumină.

Cea mai bună metodă pentru utilizarea hârtiilor preparate cu un indicator unitar este de a compara culoarea cu aceea produsă de soluţii tampon. Se depune, cu o vergea sau o capilară de sticlă, o picătură din lichidul cercetat, pe o fâşie de hârtie. Se tratează, în acelaşi mod, cu o soluţie tampon (v. tabelele VII-8) cu pH cunoscut şi apropiat de al soluţiei necunoscute, alte câteva hârtii de acelaşi fel. Se compară culoarea produsă de soluţia necunoscută, cu aceea produsă de soluţiile tampon. Observaţia culorii se face după 2...5 minute.

Hârtiile obţinute cu amestecuri de indicatori se pot utiliza şi fără comparaţie cu soluţii tampon, virajul fiind, deobicei, mai net. Comparaţia cu soluţii tampon este însă întotdeauna recomandabilă pentru obişnuirea ochiului.

SECŢIUNEA VIII

DIVERSE PROPRIETĂŢI FIZICE ALE SUBSTANŢELOR

Cuprins

VIII-1. Tensiunea superficială 1842
VIII-1-a. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1}, ale elementelor 1842
VIII-1-b. Tensiuni superficiale ale apei 1843
VIII-1-c. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1}, ale unor lichide anorganice, la diverse temperaturi şi faţă de diverse gaze 1844
VIII-1-d. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1}, ale unor lichide organice, la diverse temperaturi şi faţă de diverse gaze 1846
VIII-1-e. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1}, ale unor gaze condensate, faţă de vaporii lor 1848
VIII-1-f. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1}, ale unor soluţii apoase de substanţe anorganice, faţă de aerul umed, în funcţie de concentraţie 1849
VIII-1-g. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1}, ale unor soluţii apoase de substanţe organice, faţă de aerul umed, în funcţie de concentraţie 1850
VIII-1-h. Tensiuni interfaciale, γ, în dyn·cm^{-1}, la suprafaţa de separaţie dintre mercur şi apă sau soluţii apoase 1851
VIII-1-i. Tensiuni interfaciale, γ, în dyn·cm^{-1}, la suprafaţa de separaţie dintre mercur şi soluţii acide de săruri şi alte substanţe, la 30 °C, în funcţie de concentraţia substanţei disolvate 1851
VIII-1-j. Tensiuni interfaciale, γ, în dyn·cm^{-1}, la suprafaţa de separaţie dintre mercur şi diverse lichide organice 1852
VIII-1-k. Tensiuni interfaciale, γ, în dyn·cm^{-1}, la suprafaţa de separaţie dintre apă şi diverse lichide organice 1853
VIII-1-l. Tensiuni de adesiune, în dyn·cm^{-1}, ale apei şi ale unor lichide organice faţă de substanţe solide 1854
VIII-1-m. Paracor. Valori experimentale pentru unele substanţe organice 1855
VIII-1-n. Paracor atomic şi increment după procedeul I 1857
VIII-1-o. Paracor atomic şi increment după procedeul II 1858

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2. Viscozitatea 1861
VIII-2-a. Viscozităţi absolute, η, în micropoise, ale unor gaze şi vapori, în funcţie de temperatură, la 760 mm Hg. 1861
VIII-2-b. Viscozitatea dinamică, η, în micropoise şi viscozitatea cinematică, ν, în stokes, a aerului în funcţie de temperatură . 1863
VIII-2-c. Viscozităţi absolute, η, în micropoise, ale unor amestecuri de gaze 1863
VIII-2-d. Viscozitatea absolută, $\eta \cdot 10^6$, a aburului saturat şi supraîncălzit, la 760 mm Hg, în unităţi MKfS : $kg \cdot s \cdot m^{-2}$ 1864
VIII-2-e. Viscozităţi absolute, $\eta \cdot 10^6$, ale unor gaze şi vapori, la 760 mm Hg, în unităţi MKfS : $kg \cdot s \cdot m^{-2}$ 1865
VIII-2-f. Viscozităţi cinematice, $\nu \cdot 10^6$, ale unor gaze şi vapori, la 760 mm Hg, în $m^2 \cdot s^{-1}$ 1865
VIII-2-g. Viscozităţi absolute şi cinematice ale unor gaze industriale . 1866
VIII-2-h. Viscozitatea absolută, η, în centipoise, a mercurului, în funcţie de temperatură 1866
VIII-2-i. Viscozitatea absolută, η, în centipoise, a bromului şi sulfului topit, în funcţie de temperatură 1867
VIII-2-j. Viscozitatea absolută, η, în centipoise, a apei 1867
VIII-2-k. Viscozităţi absolute, η, în centipoise, ale unor parafine . . . 1869
VIII-2-l. Viscozităţi cinematice, ν, în centistokes, ale unor parafine . . 1869
VIII-2-m. Viscozităţi absolute, η, în centipoise, ale unor substanţe organice, în funcţie de temperatură 1867
VIII-2-n. Viscozităţi absolute, η, în centipoise, ale unor soluţii apoase de substanţe anorganice, în funcţie de temperatură şi concentraţie 1874
VIII-2-o. Viscozităţi relative ale unor soluţii apoase, în funcţie de concentraţie 1877
VIII-2-p. Viscozităţi absolute, η, în centipoise, ale unor soluţii apoase de substanţe organice, în funcţie de temperatură şi concentraţie 1878
VIII-2-q. Viscozităţi absolute, η, în centipoise, ale amestecurilor glicerină-apă 1880
VIII-2-r. Viscozităţi absolute, η, în poise, ale unor sticle, minerale şi sguri topite, în funcţie de temperatură 1882
VIII-2-s. Viscozităţi absolute, η, în poise, şi temperaturi de topire, în °C, ale unor amestecuri de oxizi 1883
VIII-2-t. Conversia viscozităţilor tehnice după Engler, Saybolt şi Redwood în viscozităţi cinematice, ν (în centistokes) 1885
VIII-2-u. Tabelă pentru calculul indicelui de viscozitate (după Dean-Davis) 1887
VIII-3. Difuziunea 1894
VIII-3-a. Difuziunea unui gaz în alt gaz 1894
VIII-3-b. Difuziunea unor substanţe anorganice în apă. 1895
VIII-3-c. Difuziunea unor substanţe organice în apă 1897
VIII-3-d. Difuziunea unor substanţe organice în disolvanţi organici . . 1898
VIII-3-e. Difuziunea gazelor prin metale 1898
VIII-3-f. Difuziunea metalelor în metale 1899
VIII-3-g. Difuziunea metalelor în metale. Variaţia cu temperatura . . 1901
VIII-4. Refracţia luminii 1904
VIII-4-a. Linii spectrale folosite în refractometrie 1904
VIII-4-b. Lichide de referinţă pentru verificarea refractometrelor . . . 1904
VIII-4-c. Indici de refracţie ai apei pure, la 25,00 °C, pentru diferite lungimi de undă, raportaţi la aer uscat, la 25 °C şi 760 mm Hg presiune 1905
VIII-4-d. Indici de refracţie ai unor gaze şi vapori la 0 °C şi 760 mm Hg. 1906

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-e. Indici de refracţie, refracţii moleculare şi dispersii specifice ale unor hidrocarburi lichide 1908
VIII-4-f. Indici de refracţie, n_D (D = 5893 Å), dispersiuni, $n_F - n_C$, şi refracţii moleculare, R_D, ale unor lichide organice 1912
VIII-4-g. Indici de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai alcoolului etilic şi ai sulfurii de carbon, la diverse temperaturi 1924
VIII-4-h. Coeficienţi de temperatură ai indicilor de refracţie, n_D (D = = 5893 Å), ai unor lichide organice 1924
VIII-4-i. Variaţia cu presiunea a indicilor de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai unor lichide 1924
VIII-4-j. Indici de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai unor soluţii apoase de substanţe anorganice, în funcţie de concentraţie şi de temperatură 1925
VIII-4-k. Indici de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai amestecurilor de alcool etilic şi apă, în funcţie de concentraţie şi de temperatură . . 1927
VIII-4-l. Lichide de imersiune pentru determinarea indicilor de refracţie ai mineralelor, pentru $\lambda = 5893$ Å şi 20 °C. 1927
VIII-4-m. Tabelă ajutătoare pentru calculul refracţiei specifice, r, şi a refracţiei moleculare, R, după formula Lorentz-Lorenz 1928
VIII-4-n. Incremente pentru calculul refracţiilor şi dispersiilor moleculare ale compuşilor organici. 1929
VIII-5. Rotaţia luminii 1936
VIII-5-a. Rotaţia planului luminii polarizate în cristale 1936
VIII-5-b. Rotaţii specifice, $[\alpha]^t_\lambda$, ale unor lichide organice pure, la diferite lungimi de undă λ 1938
VIII-5-c. Rotaţii specifice, $[\alpha]^t_\lambda$, ale soluţiilor unor compuşi organici, la diverse lungimi de undă λ 1940
VIII-5-d. Ecuaţii empirice pentru rotaţiile specifice, $[\alpha]^t_\lambda$, şi concentraţiile soluţiilor unor compuşi organici 1942
VIII-6. Susceptibilitatea magnetică 1947
VIII-6-a. Susceptibilităţi specifice, χ, ale unor substanţe dia- şi paramagnetice 1947
VIII-6-b. Susceptibilităţi atomice. 1953
VIII-6-c. Susceptibilitatea moleculară, χ, în unităţi CGS pentru un radical liber cu un electron neîmperechiat 1954
VIII-6-d. Puncte Curie pentru diferite metale şi aliaje 1954

Scanned with OKEN Scanner

VIII. DIVERSE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SUBSTANȚELOR

VIII-1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

VIII-1-a. Tensiuni superficiale, γ, în $dyn \cdot cm^{-1}$, ale elementelor

Tensiunile sunt măsurate față de atmosfera indicată, pentru $g = 981\ cm \cdot s^{-2}$
În paranteză se indică metoda de determinare

Element și metodă	Față de :	t °C	γ în $dyn \cdot cm^{-1}$	Element și metodă	Față de :	t °C	γ în $dyn \cdot cm^{-1}$
Br (Metoda înălțimii în tuburi capilare)	aer	13	44,1	Hg (Metoda vânelor de lichid oscilante)	vapori proprii în vid	20	471,6
						40	468,2
						60	464,4
						80	460,5
S (Presiunea maximă în bule de aer)	aer	141	58,3			100	456,2
						120	452,0
Se (Greutatea picăturilor)	aer	217	92,5			140	447,2
						160	442,0
Na (Dimensiunile picăturilor)	vid	100	222			180	436,8
		250	211			200	431,2
K (Greutatea picăturilor)	CO_2	64	411,5			240	419,0
						280	406,4
Fe (fontă) (Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	1267	936			300	399,5
		1310	917			320	392,3
Pt (Greutatea picăturilor)		2000	1819			340	384,6
						360	376,4
Cu (Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	1140	1226	Ga (Dimensiunile picăturilor)	H_2 sau CO_2	30...40	735
		1200	1160				
		1300	1120				
Ag (Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	995	923	Tl (Dimensiunile picăturilor)	vid	300... 320	357... 496
		1100	909				
Au (Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	1120	1128	Sn (Metoda vânelor de lichid oscilante)	vid	247	539,8
		1200	1120			271	538,0
		1300	1110			398	533,9
Zn (Greutatea picăturilor)	vid	470	772,2	(Greutatea picăturilor)	H_2	253	526
		616	738,9			800	520
(Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	510	785	Pb (Metoda vânelor de lichid oscilante)	vid	377	394,2
		600	768		H_2	350	453
		700	763	(Presiunea maximă în picături)	H_2	366	442
						522	429
Cd (Metoda vânelor de lichid oscilante)	vid	350	546,4	Bi (Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	300	388
						600	367
(Presiunea maximă în bule de aer)	H_2	330	597			779	343,9
		600	570	(Greutatea picăturilor)	CO_2	264	429,5
				(Metoda razei de curbură)	CO_2	265	464,9

Scanned with OKEN Scanner

VIII-1-b. Tensiuni superficiale ale apei

VIII-1-b_1. Tensiunea superficială, γ, în dyn·cm^{-1}, a apei față de aerul umed, în funcție de temperatură (pentru $g = 981$ cm·s^{-2})

Zeci \ Unități	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Temperatură în °C									
0	75,626	75,470	75,312	75,155	75,006	74,860	74,713	74,555	74,410	74,263
10	74,113	73,957	73,800	73,653	73,497	73,350	73,203	73,045	72,889	72,732
20	72,583	72,427	72,270	72,113	71,957	71,810	71,652	71,495	71,339	71,192
30	71,035	70,869	70,710	70,559	70,397	70,230	70,073	69,906	69,740	69,573
40	69,416	69,249	69,083	68,925	68,759	68,592	68,424	68,257	68,091	67,914
50	67,799	67,571	67,405	67,238	67,072	66,894	66,717	66,541	66,374	66,208
60	66,040	65,864	65,688	65,521	65,344	65,167	64,992	64,805	64,628	64,453
70	64,274	64,099	63,922	63,746	63,570	63,393	63,217	63,038	62,863	62,676
80	62,500	62,313	62,137	61,950	61,773	61,587	61,410	61,224	61,047	60,861
90	60,684	60,507	60,321	60,136	59,949	59,763	59,576	59,380	59,184	58,987
100	58,802									

VIII-1-b_2. Tensiuni superficiale, γ, în dyn·cm^{-1} ale unor amestecuri de apă și apă grea, față de vaporii proprii, la 20 °C

% H_2O	% D_2O	γ în dyn·cm^{-1}	% H_2O	% D_2O	γ în dyn·cm^{-1}
100,0	0,0	72,75	8	92	68,1
69	31	71,5	0	100	67,8
34,5	65,5	69,8			

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-r. Viscozităţi absolute, η, în poise, ale unor sticle, minerale şi sguri topite, în funcţie de temperatură

Denumire	Compoziţie în %-greutate						η în P la:				
	SiO_2	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Sticle	74,96	14,88	9,36	0,16	0,42	0,28	$2{,}08 \cdot 10^{11}$	$7{,}41 \cdot 10^{8}$	$2{,}91 \cdot 10^{6}$	$9 \cdot 10^{4}$	$1{,}03 \cdot 10^{4}$
	75,00	22,12	0,26			2,49	$2{,}5 \cdot 10^{9}$	$3{,}6 \cdot 10^{7}$	$4{,}7 \cdot 10^{5}$	$4{,}3 \cdot 10^{4}$	$1 \cdot 10^{4}$

	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	1600 °C	1550 °C	1500 °C	1450 °C	1400 °C	1350 °C	1300 °C
Minerale:											
Akermanită	41,14	14,79		44,07	1,40	1,77	2,30	3,18	4,53	6,82	8,00
Gehlenită	40,91		37,18	21,91	—	—	—	—	—	—	—
Anortită	20,16		36,65	43,19	25,00	38,00	60,50	111,00	—	—	—
Monticelită	35,84	25,77		38,39	1,13	1,20	1,74	—	—	—	—
Bisilicat de calciu	48,28			51,72	2,40	2,73	—	—	—	—	—
Diopsidă	25,90	18,62		55,48	1,20	1,40	1,85	3,80	26,00	—	—
Sgură de:											
Oţel Bessemer	32,03	5,17	15,88	36,37	1,95	2,40	3,19	4,30	6,35	9,75	16,50
Fontă hematitică	41,05	8,87	14,87	35,21	2,15	2,60	3,35	4,40	6,15	9,55	15,75
Fontă de turnătorie	38,80	7,39	12,50	41,51	3,80	4,68	6,02	8,40	12,71	19,15	30,20
Fontă de turnătorie	24,75	14,90	7,33	53,02	1,85	2,28	3,03	4,40	6,90	12,00	24,00
Fontă de turnătorie	29,98	2,96	21,99	45,07	6,30	10,00	16,35	24,40	41,00	78,25	140,00
Oţel Puddel	41,08	10,94	9,67	38,31	1,06	1,52	2,15	2,26	4,05	5,85	16,00
Oţel Thomas	32,75	8,87	14,66	43,72	3,70	4,70	6,35	9,05	13,95	21,20	35,25
Fontă cenuşie	42,52	8,87	7,44	41,18	1,54	2,00	2,77	3,80	5,30	7,83	32,00

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-s. Viscozități absolute, η, în poise, și temperaturi de topire, în °C, ale unor amestecuri de oxizi

Datele tabelei se referă la amestecuri ușor fuzibile ale unor oxizi metalici, importanți pentru formarea sgurilor.

Compoziție chimică analitică			$\frac{CaO}{SiO_2+Al_2O_3}$	η în P la :					Temp. de topire °C	Observații
CaO	SiO_2	Al_2O_3		1550°	1500°	1450°	1400°	1350 °C		
44,2	—	55,8	0,79	4	5,87	8,7	12	solid	1460	„$5CaO \cdot 3Al_2O_3$"
47,3	7,1	45,6	0,9	3,2	5,4	8,1	solid	—	1410	
49,2	7,8	43	0,97	3,1	4,6	7	10,5	10,5	1360	
40,4	10,6	49	0,68	8,1	14	solid	—	—	1500	„$5CaO \cdot 3Al_2O_3$" + $10,5SiO_2$
31,2	30,8	38	0,45	11,2	16,1	28,2	42	solid	1410	„$5CaO \cdot 3Al_2O_3$" + $30,8SiO_2$
28,25	32,75	39,1	0,4	21	29,3	52,7	96	144(1375°)	1390	
26,6	40,4	33	0,36	24,3	37,8	solid	—	—	1510	„$5CaO \cdot 3Al_2O_3$" + $40,4SiO_2$
44,2	45,2	10,6	0,79	7,8	9,1	10,5	16,8	28,3	1410	
35,6	45,2	19,2	0,55	10,5	15	22,5	37,5	71,5	1290	
22,2	50,6	27,2	0,29	59,2	94,2	solid	—	—	1490	„$5CaO \cdot 3Al_2O_3$" + $50,6SiO_2$
37,6	54,8	7,6	0,60	12,6	16,8	21,6	—	—	1450	
30,5	53,7	15,8	0,44	32,8	51	79,2	126	—	1300	
18	60,6	21,4	0,22	250	440	solid	—	—	1455	„$5CaO \cdot 3Al_2O_3$" + $60,6SiO_2$
14,1	58,8	27,2	0,16	545	~1000	solid	—	—	1450	
31,8	62,9	5,3	0,45	22,6	32,8	54	—	—	1400	
22	62,9	15,1	0,28	103	168	325	600	solid	1220	
10,7	68	21,3	0,12	~4000	~6000	solid	—	—	1400	
MgO	SiO_2	Al_2O_3	$\frac{MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$							
26,1	51,1	22,8	0,35	21	29,3	51	82,8	112(1370°)	1370	
12,9	51,5	35,6	0,15	100	solid	—	—	—	1520	
25,2	54,1	20,7	0,33	29	43	63,6	100	140(1365°)	1365	
23,6	57,2	20,2	0,31		97,5	162	340	440(1375°)	1380	

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-s (continuare)

Compoziţie chimică analitică				η în P la :					Temp. de topire °C	Observaţii
CaO	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	1550°	1500°	1450°	1400°	1350°C		
13,5	10,7	73,9	0,2	0,15	0,17	0,2	0,23	0,27		1,2% impurităţi
24,8	1,7	72,9	0,1	0,17	0,2	0,23	0,26	0,31		0,9% impurităţi
34,6	2,7	61,6	0,3	0,2	0,22	0,25	0,29	solid	sub	0,7% impurităţi
21,4	5,5	61,7	10,3	0,23	0,26	0,28	0,32	0,38	1400	0,7% impurităţi
35,1	36,5		28,4	0,7	0,75	0,8	0,9	1,1		„3CaO · Fe_2O_3 · $2SiO_2$“
17,8	9,9	41,9	29	0,33	0,37	0,46	0,7	10		0,2% impurităţi
12	13,7	42,8	31,5	—	0,9	—	1	5,6	1120	
27,9	4,9	33,6	33,6	0,6	0,8	—	2	2,2	1220	
16,1	13,8	32,6	37,5	0,8	0,95	1	1,2	1,6	1100	
33,8	26,1		40,1	1,1	1,2	1,5	2	3,3	<1200	4CaO · Fe_2O_3 · $4SiO_2$ Fero-Akermanită
14,9	14,2	31	39,1	0,8	1,05	1,3	1,75	circa 9	<1400	0,4% impurităţi
11,6	14,1	31,9	41,8	1,4	2,5	4,8	solid	—	1420	
22,6	2,9	26,3	48,2	—	5	5,6	6,5	9	1100	2CaO · Fe_2O_3 · $4SiO_2$ Hedenbergită
CaO	MgO	SiO_2								
46,5	6,8	46,7		2,2	2,95	3,8	5,9	7,2(1375°)	1420	
28,6	20,2	51,2		2,7	3,7	5	7	8,5 (1365°)	1370	
29,6	8,3	62,1		13,3	19,5	30,5	43	114	1350	
CaO	MgO	Al_2O_3								
43,4	6,7	49,8		5,6	6	7,4	11,5	22,1	1360	
39,4	7,1	53,5		7,7	9,1	11,2	15,4	27,7	1410	
CaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3							
26,5	2,3	56,3	14,9	0,7	0,73	0,75	0,8	0,8	1220	
39,7	0,5	17,6	42,2	1,7	2	2,8	4,15	solid	1360	
43,6	0,5	10,7	45,2	2	2,4	3,4	5	7,8	1340	

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-t. Conversia viscozităților tehnice după Engler, Saybolt și Redwood în viscozități cinematice, ν (în centistokes)

Grade Engler	Secunde Saybolt	Secunde Redwood	cSt	Grade Engler	Secunde Saybolt	Secunde Redwood	cSt
1,0	—	—	1,00	8,5	295	262	64,4
1,1	33,7	—	1,82	9,0	312	277	68,2
1,2	36,3	—	2,82	9,5	329	292	72,0
1,3	39,3	34,8	3,92	10	347	308	75,9
1,402	42,7	37,8	5,10	11	381	339	83,5
1,5	46,3	40,9	6,25	12	415	369	91,1
1,6	50,0	44,1	7,41	13	450	400	98,7
1,7	53,9	47,4	8,55	14	484	431	105,3
1,8	57,7	50,7	9,66	15	519	462	114,0
1,9	61,8	54,0	10,75	16	554	492	121,5
2,0	65,4	57,4	11,8	17	587	523	129,1
2,5	84,1	73,6	16,7	18	623	554	136,8
3,0	102,1	89,1	21,1	19	657	584	144,3
3,5	120,5	104,8	25,4	20	692	616	152,0
4,0	138,4	120,9	29,5	21	726	646	159,5
4,5	156	137	33,5	22	760	676	167,1
5,0	174	153	37,4	23	795	708	174,8
5,5	191	168	41,3	24	830	738	182,3
6,0	208	184	45,2	25	864	769	190,0
6,5	225	199	49,0	26	899	800	197,6
7,0	243	216	53,0	27	934	832	205
7,5	260	231	56,7	28	967	862	213
8,0	277	246	60,6	29	1004	894	221

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-t (continuare)

Grade Engler	Secunde Saybolt	Secunde Redwood	cSt	Grade Engler	Secunde Saybolt	Secunde Redwood	cSt
30	1037	923	228	80	2762	2460	608
32	1107	986	243	85	2938	2614	646
34	1176	1048	259	90	3108	2770	684
36	1243	1107	271	95	3284	2925	722
38	1313	1169	289	100	3455	3077	760
40	1382	1231	304	110	3802	3384	836
42	1452	1294	319	120	4148	3694	912
44	1522	1355	335	130	4490	3999	988
46	1588	1415	349	140	4836	4307	1064
48	1658	1477	365	150	5182	4615	1140
50	1728	1539	380	160	5528	4924	1216
55	1900	1692	418	170	5874	5232	1292
60	2073	1846	456	180	6217	5538	1368
65	2246	2000	494	190	6568	5850	1445
70	2420	2156	532	200	6909	6154	1520
75	2591	2308	570				

Pentru valori ale viscozităţii peste 1500 cSt :

$\nu = 7{,}6 \times$ grade Engler

$\nu = 0{,}220 \times$ secunde Saybolt

$\nu = 0{,}247 \times$ secunde Redwood

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-u. Tabelă pentru calculul indicelui de viscozitate (după Dean-Davis)

V cSt	L	D	V cSt	L	D	V cSt	L	D
2,0	8,360	1,740	6,1	64,43	22,74	10,2	168,3	76,49
2,1	9,043	1,900	6,2	66,43	23,68	10,3	171,2	78,07
2,2	9,752	2,068	6,3	68,43	24,62	10,4	174,1	79,61
2,3	10,48	2,242	6,4	70,43	25,55	10,5	177,1	81,24
2,4	11,24	2,423	6,5	72,46	26,49	10,6	180,0	82,83
2,5	12,03	2,611	6,6	74,55	27,47	10,7	182,9	84,41
2,6	12,84	2,807	6,7	76,74	28,52	10,8	185,8	86,03
2,7	13,67	3,008	6,8	79,04	29,65	10,9	188,9	87,67
2,8	14,53	3,217	6,9	81,44	30,85	11,0	191,8	89,31
2,9	15,42	3,433	7,0	83,92	32,10	11,1	194,9	90,99
3,0	16,33	3,657	7,1	86,46	33,48	11,2	198,0	92,66
3,1	17,26	3,886	7.2	89,04	34,89	11,3	201,1	94,43
3,2	18,22	4,123	7,3	91,66	36,39	11,4	204,2	96,14
3,3	19,21	4,367	7,4	94,09	37,62	11,5	207,3	97,85
3,4	20,22	4,619	7,5	96,53	38,86	11,6	210,5	99,58
3,5	21,26	4,876	7,6	98,96	40,08	11,7	213,6	101,3
3,6	22,32	5,141	7,7	101,4	41,33	11,8	216,8	103,1
3,7	23,41	5,413	7,8	103,9	42,62	11,9	220,0	104,9
3,8	24,52	5,692	7,9	106,4	43,87	12,0	223,1	106,6
3,9	25,66	5,977	8,0	108,9	45,14	12,1	226,4	108,5
4,0	26,82	6,270	8,1	111,4	46,45	12,2	229,8	110,3
4,1	28,06	6,660	8,2	114,1	47,82	12,3	233,1	112,2
4,2	29,36	7,080	8,3	116,6	49,15	12,4	236,4	114,1
4,3	30,73	7,550	8,4	119,3	50,55	12,5	239,7	115,9
4,4	32,18	8,080	8,5	121,9	51,88	12,6	243,1	117,9
4,5	33,72	8,680	8,6	124,5	53,23	12,7	246,5	119,7
4,6	35,35	9,350	8,7	127,1	54,61	12,8	249,8	121,6
4,7	37,06	10,08	8,8	129,8	55,99	12,9	253,3	123,6
4,8	38.84	10,86	8,9	132,5	57,43	13,0	256,7	125,5
4,9	40,68	11,68	9,0	135,2	58,82	13,1	260,2	127,5
5,0	42,57	12,53	9,1	137,8	60,22	13,2	263,7	129,5
5,1	44,50	13,41	9,2	140,5	61,64	13,3	267,3	131,6
5,2	46,46	14,31	9,3	143,3	63,10	13,4	270,8	133,6
5,3	48,44	15,23	9,4	146,0	64,54	13,5	274,4	135,6
5,4	50,43	16,16	9,5	148,7	65,98	13,6	278,0	137,7
5,5	52,43	17,10	9,6	151,4	67,42	13,7	281,5	139,7
5,6	54,43	18,04	9,7	154,1	68,88	13,8	285,2	141,8
5,7	56,43	18,98	9,8	157,0	70,41	13,9	288,8	143,9
5,8	58,43	19,92	9,9	159,7	71,87	14,0	292,4	146,0
5,9	60,43	20,86	10,0	162,5	73,32	14,1	296,0	148,1
6,0	62.43	21,80	10 1	165,4	74,90	14,2	299,7	150,2

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-u (continuare)

V cSt	L	D	V cSt	L	D	V cSt	L	D
14,3	303,4	152,4	18,4	474,0	254,2	25,0	826,5	477,2
14,4	307,1	154,5	18,5	478,6	257,0	25,2	839,0	485,4
14,5	310,7	156,6	18,6	483,3	259,9	25,4	851,5	493,5
14,6	314,5	158,8	18,7	487,9	262,7	25,6	864,1	501,7
14,7	318,2	161,0	18,8	492,6	265,6	25,8	876,8	510,0
14,8	322,0	163,2	18,9	497,3	268,5	26,0	889,6	518,4
14,9	325,8	165,4	19,0	502,0	271,4	26,2	901,0	525,9
15,0	329,5	167,6	19,1	506,8	274,3	26,4	913,9	534,3
15,1	333,4	169,9	19,2	511,7	277,4	26,6	926,9	542,9
15,2	337,4	172,2	19,3	516,6	280,4	26,8	939,9	551,4
15,3	341,3	174,5	19,4	521,4	283,4	27,0	953,1	560,1
15,4	345,2	176,8	19,5	526,3	286,4	27,2	966,3	568,8
15,5	348,9	178,9	19,6	531,2	289,4	27,4	979,6	577,6
15,6	353,1	181,5	19,7	536,2	292,5	27,6	991,4	585,4
15,7	357,1	183,8	19,8	541,1	295,5	27,8	1105	594,3
15,8	361,0	186,1	19,9	546,1	298,7	28,0	1018	603,3
15,9	365,1	188,6	20,0	551,1	301,8	28,2	1032	612,3
16,0	369,1	190,9	20,2	561,1	308,0	28,4	1046	621,3
16,1	373,2	193,4	20,4	571,1	314,3	28,6	1059	630,5
16,2	377,4	195,9	20,6	581,1	320,5	28,8	1073	639,7
16,3	381,6	198,3	20,8	591,9	327,3	29,0	1087	648,9
16,4	385,7	200,8	21,0	601,7	333,4	29,2	1101	658,2
16,5	389,9	203,3	21,2	612,7	340,3	29,4	1113	666,6
16,6	394,2	205,9	21,4	622,5	346,5	29,6	1128	676,0
16,7	398,4	208,4	21,6	633,7	353,6	29,8	1142	685,6
16,8	402,6	210,9	21,8	644,9	360,7	30,0	1156	695,1
16,9	406,9	213,5	22,0	654,9	367,0	30,5	1192	719,2
17,0	411,2	216,1	22,2	666,3	374,2	31,0	1227	742,7
17,1	415,5	218,7	22,4	677,7	381,5	31,5	1264	767,6
17,2	419,9	221,3	22,6	688,0	388,0	32,0	1301	792,9
17,3	424,4	224,1	22,8	699,6	395,4	32,5	1339	818,5
17,4	428,8	226,7	23,0	711,2	402,9	33,0	1377	844,6
17,5	433,3	229,4	23,2	721,7	409,6	33,5	1416	871,1
17,6	437,7	232,1	23,4	733,5	417,1	34,0	1455	898,0
17,7	442,2	234,8	23,6	745,3	424,8	34,5	1495	925,1
17,8	446,7	237,6	23,8	756,0	431,6	35,0	1535	952,8
17,9	451,2	240,3	24,0	768,0	439,4	35,5	1578	981,9
18,0	455,7	243,1	24,2	778,8	446,3	36,0	1619	1010
18,1	460,3	245,9	24,4	790,9	454,2	36,5	1661	1039
18,2	464,9	248,6	24,6	803,2	462,1	37,0	1703	1068
18,3	469,5	251,4	24,8	815,5	470,1	37,5	1745	1098

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-u (continuare)

V cSt	L	D	V cSt	L	D	V cSt	L	D
38,0	1788	1128	50,5	3047	2021	63,0	4629	3175
38,5	1834	1159	51,0	3104	2062	63,5	4700	3228
39,0	1878	1190	51,5	3163	2104	64,0	4771	3280
39,5	1922	1221	52,0	3222	2147	64,5	4842	3332
40,0	1967	1253	52,5	3280	2189	65,0	4912	3384
40,5	2013	1285	53,0	3339	2232	65,5	4984	3437
41,0	2059	1317	53,5	3400	2276	66,0	5055	3490
41,5	2106	1350	54,0	3461	2320	66,5	5130	3545
42,0	2154	1384	54,5	3521	2364	67,0	5204	3600
42,5	2202	1417	55,0	3582	2408	67,5	5277	3654
43,0	2249	1451	55,5	3644	2453	68,0	5351	3709
43,5	2299	1486	56,0	3705	2498	68,5	5425	3764
44,0	2349	1521	56,5	3768	2543	69,0	5500	3820
44,5	2400	1558	57,0	3830	2589	69,5	5577	3877
45,0	2452	1595	57,5	3895	2637	70,0	5654	3934
45,5	2504	1632	58,0	3960	2684	70,5	5731	3991
46,0	2555	1668	58,5	4025	2731	71,0	5807	4048
46,5	2608	1706	59,0	4090	2779	71,5	5887	4107
47,0	2661	1744	59,5	4155	2827	72,0	5966	4166
47,5	2715	1783	60,0	4221	2875	72,5	6045	4225
48,0	2770	1822	60,5	4289	2925	73,0	6123	4284
48,5	2825	1861	61,0	4357	2975	73,5	6204	4344
49,0	2880	1900	61,5	4424	3024	74,0	6286	4405
49,5	2935	1940	62,0	4492	3074	74,5	6366	4465
50,0	2991	1980	62,5	4561	3125	75,0	6447	4525

Note la tabelele VIII-2. Viscozitatea. *1. Definiţii.* Se numeşte *viscozitate* sau *frecare internă*, proprietatea unui fluid (lichid sau gaz) de a opune o rezistenţă la deplasarea a două straturi vecine ale sale.

a. Viscozitatea absolută (sau dinamică). Viscozitatea se manifestă prin aceea că, într'un fluid în mişcare, se produce un gradient de viteză perpendicular pe direcţia de curgere, aşa încât straturile vecine se deplasează cu iuţeli deosebite. Intre aceste straturi acţionează o forţă, care încetineşte stratul mai rapid şi accelerează stratul mai lent, tinzând deci să egalizeze iuţelile. Această forţă, F, este, pe de o parte, proporţională cu suprafaţa de contact, S, dintre cele două straturi, pe de altă parte ea este cu atât mai mare cu cât viteza, v, variază mai mult dela un punct la altul, în direcţia perpendiculară pe aceea a curgerii, deci cu cât gradientul de viteză normal pe suprafaţa dintre straturi este mai mare. Dacă se notează coordonata în această direcţie cu x, atunci gradientul de viteză este dv/dx. Intre două straturi există deci (după Newton) o forţă:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}. \qquad (1)$$

Coeficientul de viscozitate absolută, η, este o constantă caracteristică a lichidului sau a gazului respectiv şi are dimensiunile unei forţe. In sistemul CGS, unitatea de măsură este *poisa*, P. Un fluid are o viscozitate absolută de o poisă, atunci când forţa necesară pentru a menţine o viteză relativă de 1 $cm \cdot s^{-1}$ între două planuri paralele de câte 1 cm^2, la distanţa de 1 cm unul de altul, este o $dyn\check{a} \cdot cm^{-2}$. Prin urmare, dimensiunea unităţii de viscozitate absolută este $gram \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$. Unitatea curentă este *centipoisa*, cP; 1 centipoisă = 1/100 poise.

b. Viscozitatea cinematică a unui lichid, ν, se defineşte prin raportul dintre viscozitatea absolută şi densitatea lichidului:

$$\nu = \frac{\eta}{d}. \tag{2}$$

Unitatea de măsură este un *stok*, St; dimensiunea: $cm^2 \cdot s^{-1}$. Unitatea imediat inferioară este *centistokul*, cSt; 1 cSt = 1/100 St. Viscozitatea cinematică se utilizează mai ales în calculul curgerii lichihelor.

c. Fluiditatea unui lichid, definită prin:

$$\varphi = 1/\eta \tag{3}$$

este, de multe ori, o caracteristică a substanţelor mai potrivită pentru anumite interpretări teoretice, decât viscozitatea absolută. Unitatea de măsură, un *re*, este reciproca unei poise.

Mărimile definite mai sus sunt utilizate în determinarea viscozităţii lichidelor pure, unitare. In cazul amestecurilor şi al soluţiilor binare (în special ale polimerilor înalţi), se mai folosesc şi următoarele mărimi, specifice acestor sisteme:

d. Viscozitatea relativă:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{soluţie}}{\eta_{disolvant}}. \tag{4}$$

e. Viscozitatea specifică:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{soluţie} - \eta_{disolvant}}{\eta_{disolvant}} = \eta_{rel} - 1. \tag{5}$$

Mărimea aceasta nu trebue confundată cu raportul dintre viscozitatea absolută a unui lichid şi viscozitatea apei la aceeaşi temperatură, numit deasemenea uneori viscozitate specifică.

f. Viscozitatea redusă:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} c, \tag{6}$$

în care c este concentraţia substanţei în grame la 100 cm^3 de soluţie.

g. Viscozitatea intrinsecă:

$$[\eta] \equiv \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \equiv \lim_{c \to 0} \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right) \equiv \lim_{c \to 0} \left(\frac{d\eta_{rel}}{dc} \right). \tag{7}$$

Mărimea aceasta are utilizări speciale în domeniul combinaţiilor macromoleculare.

Convertirea unităţilor absolute, în unităţile sistemului mecanic MKfS :

$$\eta_{MKfS} = \frac{\eta_{CGS}}{98{,}1} \text{ în } kg \cdot s \cdot m^{-2}$$

$$\nu_{MKfS} = \frac{\eta_{CGS}}{10d} \text{ în } m^2 \cdot s^{-1},$$

în care d este densitatea în $kg \cdot m^{-3}$.

2. *Viscozimetrie.* In concordanţă cu linia urmată în acest manual, o descriere a aparatelor folosite pentru măsurarea viscozităţii nu poate fi cuprinsă în aceste note. In practică se utilizează aproape numai viscozimetre bazate fie pe scurgerea lichidului într'o capilară, fie pe căderea unei bile în lichidul cercetat.

In cazul viscozimetrelor cu capilară, relaţia dintre viscozitate şi ceilalţi factori consideraţi, este redată de legea lui Poiseuille :

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8vl}, \tag{8}$$

în care η este viscozitatea în poise, p este presiunea ce acţionează asupra lichidului în $erg \cdot cm^{-3}$, r este raza capilarei în cm, l este lungimea capilarei în cm, iar t este timpul de curgere, în secunde, pentru un volum, v, de lichid, în cm^3. Dacă lichidul curge sub propria sa greutate, atunci p se înlocueşte prin ghd, în care g este constanta gravitaţiei (981 $cm \cdot s^{-2}$), d este densitatea lichidului, iar h este înălţimea medie a coloanei de lichid. Cum lichidul nu părăseşte capilara cu viteza zero (aşa cum se admite în ecuaţia de mai sus), trebue să se completeze ecuaţia cu un termen de corecţie pentru energia cinetică a lichidului. Se ajunge astfel la expresia :

$$\eta = \frac{gdhr^4t\pi}{8vl} - \frac{1{,}10vd}{8\pi tl}, \tag{9}$$

Pentru o cât mai mare precizie a măsurătorii, se aleg dimensiunile aparatului astfel, încât termenul de corecţie să aibă o valoare cât mai mică (l şi t mari, v mic, deci capilară lungă şi îngustă).

In cazul celor mai multe viscozimetre nu se poate utiliza direct ecuaţia (9), fiindcă dimensiunile aparatului nu se pot măsura cu suficientă precizie. Deaceea se etalonează deobicei aparatul cu un lichid de referinţă, cu viscozitate cunoscută. Ecuaţia (9) poate fi scrisă într'o formă simplificată :

$$\eta = kdt - \frac{1{,}10vd}{8\pi tl}. \tag{10}$$

Prin întrebuinţarea unui lichid cu η (şi d) cunoscute, se determină experimental t şi se poate deci calcula constanta aparatului k. Cu ajutorul acesteia se poate apoi determina viscozitatea lichidului necunoscut. In practică termenul de corecţie pentru energia cinetică poate fi redus la valori nesemnificative.

Scanned with OKEN Scanner

Drept lichid de referinţă se utilizează, de multe ori, apa. Aceasta are, la 20,2 °C, viscozitatea absolută $\eta = 0{,}01000$ poise $= 1{,}000$ centipoise. Condiţiile de mai sus sunt valabile numai pentru o curgere laminară, fiindcă numai în acest caz este valabilă legea lui Poiseuille.

Viscozimetrele cu capilară pot fi utilizate pentru lichide cu viscozităţi absolute între limitele 0,2 şi 10^4 centipoise. Pentru viscozităţi de această ordine de mărime din urmă şi mai mari, în special pentru soluţiile polimerilor înalţi, sunt preferabile viscozimetrele cu bilă, printre care viscozimetrul Hoeppler, bazat pe căderea excentrică a bilei într'un tub înclinat, permite măsurători deosebit de exacte (şi în domeniul lichidelor cu viscozităţi mici, precum şi al gazelor).

3. Viscozimetre convenţionale tehnice. In industrie, în special în industria de petrol, se mai utilizează viscozimetre convenţionale (Engler, Saybolt, Redwood) cu ajutorul cărora se măsoară timpul de scurgere a unor cantităţi măsurate de lichid, printr'o capilară scurtă, cu dimensiunile stabilite arbitrar. Unităţile empirice în care se exprimă viscozităţile măsurate astfel reprezintă fie timpul de scurgere al lichidului în secunde (secunde Saybolt, S″; secunde Redwood, R″), fie raportul dintre timpul de scurgere al lichidului cercetat la temperatura de lucru (pentru uleiuri, după viscozitate, 20°, 50° sau 100 °C) şi timpul de scurgere al apei la 20 °C (grade Engler, °E).

Unităţile acestea convenţionale nu redau raporturile reale de viscozitate, nici măcar aproximativ. Astfel, raportul dintre viscozitatea absolută a eterului şi a apei, la 20°, este de circa 1 : 4, în timp ce, raportul gradelor Engler, la aceleaşi lichide, este 1 : 1,16. Unităţile acestea convenţionale nu pot fi deci folosite decât pentru compararea viscozităţii la lichide de aceeaşi categorie (ulei, păcură etc.) în controlul fabricaţiei sau al utilizării. In industrie se răspândesc, din ce în ce mai mult, viscozimetre cu capilare lungi sau cu bilă căzătoare, cu ajutorul cărora se determină direct viscozităţi cinematice şi absolute.

Pentru convertirea gradelor Engler (°E) în viscozităţi cinematice, ν (în centistokes), este valabilă următoarea relaţie generală :

$$\nu = {}^\circ\mathrm{E} \cdot 7{,}6 - \frac{1}{{}^\circ\mathrm{E}^3} \tag{11}$$

In U.R.S.S. se utilizează următoarele relaţii mai comode (valabile pentru viscozităţi mai mari decât 60 cSt) :

$$^\circ\mathrm{E} = 0{,}132\ \nu \tag{12}$$

$$\nu = 7{,}575\ ^\circ\mathrm{E}. \tag{13}$$

Pentru convertirea secundelor Saybolt (S″) în centistokes sunt valabile relaţiile :

$$\nu = 0{,}226\ \mathrm{S}'' - \frac{195}{\mathrm{S}''} \quad \text{(valabilă pentru 32...100 S″)} \tag{14}$$

$$\nu = 0{,}220\ \mathrm{S}'' - \frac{135}{\mathrm{S}''} \quad \text{(valabilă peste 100 S″).} \tag{15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru evitarea calculelor se poate utiliza tabela VIII-2-t.

4. Variaţia viscozităţii cu temperatura. a. Viscozitatea tuturor lichidelor scade cu temperatura. Deaceea în timpul determinării viscozităţii, temperatura trebue să fie constantă. Viscozimetrele moderne, chiar cele tehnice, sunt prevăzute cu dispozitive pentru menţinerea temperaturii constante, în limitele de ±0,1°.

In cazul gazelor (a căror viscozitate poate fi calculată pe baza teoriei cinetice, spre deosebire de a lichidelor) variaţia viscozităţii cu temperatura poate fi redată prin diverse formule, printre care mult utilizată este ecuaţia lui Sutherland :

$$\eta_T = \eta_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \frac{1 + C/T_0}{1 + C/T}. \qquad (16)$$

Constanta C este redată, împreună cu domeniul de temperatură în care este valabilă, în tabela VIII-2-a.

In literatură se găsesc numeroase ecuaţii tinzând să stabilească relaţii între viscozitate şi temperatură, la diferite materiale; niciuna nu are valabilitate generală şi nici aplicaţii practice.

b. Dependenţa viscozităţii lichidului, η, de temperatură şi presiune poate să fie înlocuită cu dependenţa volumului molecular V de aceşti factori, fiindcă între η şi V într'un interval larg de temperaturi şi presiuni (până la 1000 atm) este valabilă (cu excepţia lichidelor anormale) relaţia găsită de A. I. Bacinschi $\eta = \frac{c}{V - \omega}$ unde c şi ω sunt constante.

c. Pentru aprecierea calităţii uleiurilor de uns se utilizează pe scară mare aşa numitul *indice de viscozitate* (după Dean şi Davis). Determinarea acestei mărimi empirice se bazează pe compararea viscozităţii uleiului cercetat cu viscozităţile a două uleiuri de referinţă, unul (Nr. 1) a cărui viscozitate variază foarte puţin cu temperatura, celălalt (Nr. 2) cu o variaţie foarte mare a viscozităţii. Dacă se notează cu U viscozitatea în cSt la 37,8 °C (100 °F) a uleiului de cercetat şi cu V viscozitatea acestui ulei la 98,9 °C (210 °F), este evident că variaţia viscozităţii cu temperatura va fi cu atât mai mică, deci uleiul cu atât mai bun, cu cât raportul U/V este mai mic. Pentru comparaţie trebue deci să se cunoască viscozitatea H, la 37,8 °C, a unui ulei de tipul Nr. 1 şi viscozitatea L, la aceeaşi temperatură, a unui ulei de tipul Nr. 2, ambele având la 98,9 °C aceeaşi viscozitate V, ca uleiul cercetat. Indicele de viscozitate (I.V.) se defineşte prin expresia :

$$\text{I.V.} = \frac{(L/V) - (U/V)}{(L/V) - (H/V)} \cdot 100 = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100. \qquad (17)$$

Este uşor de văzut că, dacă se atribue uleiurilor din categoria Nr. 1 indicele de viscozitate 100, iar uleiurilor din categoria Nr. 2, indicele de viscozitate zero, se obţine cu ajutorul ecuaţiei (17) o valoare I.V. pentru uleiul cercetat, care exprimă calitatea acestui ulei în raport cu uleiurile de referinţă. Majoritatea uleiurilor au I.V. între zero şi 100. Se pot întâlni şi uleiuri cu I.V. negativ ($U > L$) sau mai mare decât 100 ($U < H$).

Pentru determinarea indicelui de viscozitate se măsoară viscozitatea uleiului la 37,8 °C (U) şi la 98,9 °C (V). Se caută în tabela VIII-2-u valorile L şi D ($D = L - H$) corespunzând valorii găsite V, şi se introduc în formula :

$$\text{I.V.} = \frac{L - U}{D} \cdot 100. \qquad (18)$$

VIII-3. DIFUZIUNEA

VIII-3-a. Difuziunea unui gaz în alt gaz

In tabele se redă coeficientul de difuziune, D, în $cm^2 \cdot s^{-1}$. Coeficientul D este definit conform ecuaţiei (2), pag. 1902.

VIII-3-a_1. Gaze şi vapori anorganici

Substanţă	Difuzează în :	Presiune mm Hg	°C	D
Argon	Heliu	751	15	0,703
Amoniac	Aer	760	0	0,198
Brom	Argon	760	0	0,0861
Brom	Acid clorhidric	760	0	0,0869
Brom	Bioxid de carbon	760	0	0,0863
Brom	Metan	760	0	0,156
Brom	Hidrogen	760	0	0,563
Iod	Aer	760	20	0,081
Iod	Azot	10	19,4	5,70
Bioxid de carbon	Hidrogen	749	18	0,606
Mercur	Azot	3	19,4	32,3
Oxigen	Azot	756	12,5	0,203
Apă	Aer	760	16,1	0,282
Hidrogen	Oxigen	753	14	0,778
Hidrogen	Azot	755	12,5	0,739
p-Hidrogen	Hidrogen	—	0	1,285

VIII-3-a_2. Gaze şi vapori organici (760 mm Hg)

Substanţă	°C	D în :		
		H_2	Aer	CO_2
Acetat de etil	0	0,2727	0,0709	0,0487
	46,1	0,3729	0,0970	0,0666
Acetic, acid	0	0,4040	0,1061	0,0713
	98,5	0,7481	0,1965	0,1321
Benzen	0	0,294	0,0751	0,0527
	45	0,3993	0,1011	0,0715
Butiric, acid	0	0,2325	0,0605	0,0424
	98,6	0,4905	0,1263	0,0884
Etilic, alcool	0	0,378	0,1016	0,0685
	66,9	0,543	0,1475	0,1026
Etilic, eter	0	0,296	0,0775	0,0552
	19,9	0,341	0,0893	0,0636
Formic, acid	0	0,5131	0,1315	0,0879
	84,9	0,8830	0,2244	0,1519
Hexilic, alcool	0	0,1998	0,0499	0,0351
	99,0	0,3712	0,0927	0,0651
Metilic, alcool	0	0,5001	0,1325	0,0880
	49,6	0,6738	0,1809	0,1234
Propilic, alcool	0	0,3153	0,0803	0,0577
	83,5	0,5434	0,1379	0,0976
Propionic, acid	0	0,3333	0,0847	0,0595
	98,85	0,6182	0,1570	0,1104

Scanned with OKEN Scanner

VIII-3-b. Difuziunea unor substanțe anorganice în apă

Substanță	Concentrație în echiv./litru	°C	$D \cdot 10^{-3}$ cm² · d⁻¹	Substanță	Concentrație în echiv./litru	°C	$D \cdot 10^{-3}$ cm² · d⁻¹
Br_2	0,1	12	0,8	HCl	8,0	0-	2,31
$CaCl_2$	0,29	9	0,68		9,0	11,5	2,93
	0,37	9	0,94	HNO_3	0,84	5,5	1,50
	1,5	9	0,72		3,0	6	1,54
$CdSO_4$	0 (extrap.)	16,8	0,304		3,0	7	2,08
	0,5	16,8	0,292		20	9	1,94
	1,0	16,8	0,282	H_2O_2	0,011	20	0,7635
	1,5	16,8	0,376		0,099	20	0,9039
	2,0	16,8	0,374		0,103	20	0,8542
	3,0	16,8	0,383	cu 0,1 % CH_3CONH_2 ca stabilizator	0,099	20	0,9653
	3,5	16,8	0,292		0,107	20	0,8425
	4,5	16,8	0,314		4,78	20	1,123
	5,5	16,8	0,346	H_2SO_4	0,005	18	1,30
	6,5	16,8	0,386		0,35	18	1,32
	7,0	16,8	0,410		0,85	18	1,34
Cl_2	0,1	12	1,22		2,85	18	1,60
	0,1	16,3	1,10		4,85	18	1,90
$CoCl_2$	0,0062	18	0,600		9,85	18	2,36
	0,0127	18	0,669	KBr	1,0	10	1,13
$CuCl_2$	1,5	10	0,43	K_2CO_3	3,0	10	0,60
$CuSO_4$	0,10	17	0,39	KCl	0,02	25	1,685
	0,50	17	0,29		0,1	25	1,631
	1,95	17	0,23		0,5	25	1,573
HCl	0,43	0	1,39	KJ	0,01	10	1,117
	2,0	0	1,52		0,01	18	1,460
	2,0	11	2,12		0,10	10	1,064
	5,0	0	1,86		0,10	18	1,391
	6,5	11	2,67		1,0	10	1,045
					1,0	18	1,366

Scanned with OKEN Scanner

VIII-3-b (*continuare*)

Substanță	Concentrație în echiv./litru	°C	$D \cdot 10^{-3}$ cm².d⁻¹
KJ	5,5	10	1,185
	5,5	18	1,549
KNO_3	0,05	18	1,25
	0,20	18	1,20
	0,40	18	1,16
	0,80	18	1,10
	1,0	18	1,07
	2,00	18	0,99
	2,50	18	1,01
KOH	0,1	13,5	1,72
	0,9	13,5	1,86
	3,9	13,3	2,43
K_2SO_4	0,02	19,6	1,01
	0,05	19,6	0,97
	0,28	19,6	0,86
	0,95	19,6	0,79
LiBr	2,3	10	0,80
	4,4	10	0,90
LiCl	0,01	9	0,757
	0,01	18	1,000
	1,0	9	0,697
	1,0	18	0,920
	4,2	9	0,724
	4,2	18	0,956
LiJ	1,3	10	0,80
$MgSO_4$	0,5	15,5	0,461
	1,0	15,5	0,453
	3,0	15,5	0,509
	4,5	15,5	0,627
NH_3	0,686	4	1,06
	3,55	4,5	1,06

Substanță	Concentrație în echiv./litru	°C	$D \cdot 10^{-3}$ cm².d⁻¹
NaBr	2,9	10	0,86
Na_2CO_3	2,4	10	0,39
NaCl	0,05	18	1,09
	0,40	18	1,03
	1,00	18	1,06
	2,00	18	1,11
	3,00	18	1,17
	4,00	18	1,23
	5,00	18	1,28
NaJ	1,0	10	0,80
	2,0	10	0,90
$NaNO_3$	0,6	13	0,90
	3,0	10,5	0,76
	5,0	10,5	0,83
	6,0	13	0,77
NaOH	0,02	12	1,12
	0,10	12	1,11
	0,90	12	1,045
	3,9	12	0,985
Na_2SO_4	1,4	10	0,66
$Ni(NO_3)_2$	0,0088	18	0,577
	0,0226	18	0,711
	0,068	18	0,802
$Pb(NO_3)_2$	0,22	12	0,71
	0,82	12	0,66
$ZnSO_4$	0,025	19,5	0,50
	0,050	19,5	0,47
	0,55	19,5	0,36
	2,95	19,5	0,33

Scanned with OKEN Scanner

VIII-3-c. Difuziunea unor substanțe organice în apă

Substanță	Concentrație în echiv./litru	°C	$D \cdot 10^{-3}$ cm²·d⁻¹	Substanță	Concentrație în %-vol.	°C	$D \cdot 10^{-3}$ cm²·d⁻¹
Acetat de Na	0,2	12	0,67	Alcool propilic	4,160	20	0,660
Acetat de Zn	2,0	0,04	0,120		8,764	20	0,671
	2,0	18,05	0,210		13,450	20	0,544
Acid acetic	0,2	13,5	0,77	Formamidă	9,2	18	1,808
	1,0	12	0,74		18,4	18	1,706
	2,0	12	0,69		27,6	18	1,214
	3,0	12	0,68	Glicerină	6,25	18	0,962
	4,0	12	0,66		15,0	18	0,762
Acid formic	1,0	12	0,97		25,0	18	0,744
	%-vol.			Glucoză	2,5	18	0,478
Alcool etilic	3,448	20	0,873		6,0	18	0,419
	11,908	20	0,881		12,0	18	0,296
	17,113	20	0,905	Uree	2,0	18	1,437
Alcool metilic	2,901	20	1,414		5,0	18	1,205
	11,032	20	1,240		10,0	18	1,178
	16,102	20	1,170				

Scanned with OKEN Scanner

VIII-3-d. Difuziunea unor substanţe organice în disolvanţi organici

Substanţă	Disolvant	°C	$D \cdot 10^{-3}$ în $cm^2 \cdot d^{-1}$	Substanţă	Disolvant	°C	$D \cdot 10^{-3}$ în $cm^2 \cdot d^{-1}$
Brombenzen . . .	Benzen	7,3	1,22	Brombenzen . . .	Etil-benzen	7,3	1,24
Iodbenzen	Benzen	7,3	1,17				
o-Diclorbenzen . .	Benzen	7,6	1,40	Brombenzen . . .	*m*-Xilen	7,3	1,31
m-Diclorbenzen .	Benzen	7,6	1,36	Brombenzen . . .	Ciclo-hexan	7,3	0,989
p-Diclorbenzen . .	Benzen	7,6	1,23				
1,2,4-Triclorbenzen	Benzen	7,6	1,16	α-Bromnaftalină .	Decalină	7,3	0,293
1,2,4,5-Tetraclor-benzen	Benzen	7,6	1,07	Brombenzen . . .	Decalină	7,3	0,407
				α-Bromnaftalină .	Tetralină	7,3	0,310
Hexaclorbenzen .	Benzen	7,6	0,883	Brombenzen . . .	Tetralină	7,3	0,416
Naftalină	Benzen	7,6	1,03	Brombenzen . . .	Hexan	7,3	2,240
Fenantren	Benzen	7,6	0,82	Nitrobenzen . . .	Eter etilic	7,6	2,80
Benzen	Brom-benzen	7,5	0,885	Brombenzen . . .	Eter etilic	7,3	3,02
				α-Bromnaftalină .	Eter dibenzilic	7,3	0,129
Brombenzen . . .	Toluen	7,0	1,37				

VIII-3-e. Difuziunea gazelor prin metale

Cu D sunt notate cantităţile de gaz, în cm^3N, ce străbat într'o secundă printr'un strat de metal cu grosimea de 1 mm şi suprafaţa de 1 cm^2.

$$D = D_0 \frac{1}{d} \cdot p^{1/2} e^{-E_0/2RT}$$

D şi D_0 în $cm^3N \cdot mm \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$; d = grosimea stratului de metal în mm; p = presiunea gazului în mm Hg; E_0 în kcal/mol.

Sistem	E_0	D_0	Sistem	E_0	D_0
H_2 — Ni . . .	30,840	$2,3 \cdot 10^{-2}$	H_2 — Cu . . .	33,200	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	27,720	$0,85 \cdot 10^{-2}$		39,400	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	27,600	$1,4 \cdot 10^{-2}$	H_2 — Fe . . .	19,200	$1,63 \cdot 10^{-3}$
	26,800	$1,05 \cdot 10^{-2}$		18,800	$1,60 \cdot 10^{-3}$
	26,520	$1,44 \cdot 10^{-2}$		22,000	$2,40 \cdot 10^{-3}$
H_2 — Pt . . .	39,200	$1,41 \cdot 10^{-2}$	H_2 — Al . . .	61,600	0,42...3,3
	36,000	$1,18 \cdot 10^{-2}$	O_2 — Ag . . .	45,200	$3,75 \cdot 10^{-2}$
H_2 — Mo . . .	40,400	$0,93 \cdot 10^{-2}$		45,200	$2,06 \cdot 10^{-2}$
H_2 — Pd . . .	8,400	$4,1 \cdot 10^{-2}$	N_2 — Mo . . .	90,000	$8,3 \cdot 10^{-2}$
	8,900	—	N_2 — Fe . . .	47,600	$4,5 \cdot 10^{-3}$
			CO — Fe . . .	37,200	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Scanned with OKEN Scanner

VIII-3-f. Difuziunea metalelor în metale

Metal	Difuzează în :	°C	D în $cm^2 \cdot d^{-1}$	Metal	Difuzează în :	°C	D în $cm^2 \cdot d^{-1}$
Ag	Al	462	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	Ca*)	Hg	10,2	0,54
Ag	Pb	250	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	Cd	Ag	650	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$
		285	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$	(Aliaj Ag +		760	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$
Ag	Sn	500	4,14	2% atomi Cd)		800	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Al	Cu	500	$15 \cdot 10^{-7}$			850	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$
		650	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$			895	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
		850	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	Cd *)	Hg	8,7	1,45
Au	Ag	491	$2{,}2 \ldots 5{,}7 \cdot 10^{-12}$			15,0	1,56
		624	$0{,}6 \ldots 1{,}2 \cdot 10^{-9}$			99,1	2,96
		717	$2{,}5 \ldots 5{,}4 \cdot 10^{-8}$	Cd	Hg	20	$1{,}52 \cdot 10^{-5}$
		861	$9{,}4 \cdot 10^{-7}$	Cd	Pb	167	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
		1040	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$			200	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
		1120	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$			252	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$
Au	Bi	500	4,5	Cs *)	Hg	7,3	0,45
Au	Cu	400	$3{,}7 \ldots 6{,}2 \cdot 10^{-8}$	Cu	Ag	650	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$
		510	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	(Aliaj Ag +		760	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$
		650	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	2% atomi Cu)		800	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$
		700	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$			895	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$
		850	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	Cu	Al	462	$8{,}5 \cdot 10^{-6}$
		970	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	Cu	Au	301	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
Au	Hg	11	0,72			444	$3{,}5 \ldots 4{,}6 \cdot 10^{-7}$
Au	Ni	900	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$			560	$8{,}1 \cdot 10^{-6}$
Au	Pb	100	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$			604	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
		150	$4 \cdot 10^{-3}$			616	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
		165	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	Hg	Cd	156	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
		200	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$			176	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
		251	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$			202	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
		500	3,2	Hg	Pb	177	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
Au	Pd	900	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$			197	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
Au	Pt	900	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$	In	Ag	650	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
Au	Sn	500	4,6	(Aliaj Ag + 2%		760	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Ba *)	Hg	7,8	0,52	atomi In)		800	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
Bi	Pb	250	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$			840	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$

*) In amalgam de 1%.

Scanned with OKEN Scanner

VIII-2-f (continuare)

Metal	Difuzează în :	°C	D în $cm^2 \cdot d^{-1}$	Metal	Difuzează în :	°C	D în $cm^2 \cdot d^{-1}$
In (Aliaj Ag + 2 % atomi In)	Ag	895	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	Pt	Cu	490	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
K *)	Hg	10,5	0,53			700	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$
Li *)	Hg	8,2	0,66			850	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
Mg	Al	420	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$			960	$9{,}5 \ldots 20 \cdot 10^{-6}$
		462	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	Pt	Pb	490	1,69
Mn	Cu	400	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	Rb *)	Hg	7,3	0,46
		650	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	Rh	Pb	500	3,04
		850	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	Sb	Ag	650	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$
		950	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	(Aliaj Ag + 2 % atomi Sb)		760	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
Mn	Ni	970	$8 \cdot 10^{-6}$			800	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
Na *)	Hg	9,6	0,64			895	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$
Ni	Cu	550	$6{,}1 \cdot 10^{-8}$	Si	Al	462	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$
		650	$3{,}7 \cdot 10^{-7}$	Sn	Ag	650	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
		700	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	(Aliaj Ag + 2 % atomi Sn)		760	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
		890	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$			800	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$
		950	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$			895	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
Ni	Pb	252	$3 \cdot 10^{-6}$	Sn	Cu	400	$4{,}1 \cdot 10^{-8}$
		258	$2 \cdot 10^{-5}$			500	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$
		320	$3 \cdot 10^{-5}$			650	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
Ni	Mn	970	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$			760	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
		1000	$5 \cdot 10^{-6}$			850	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$
Pb *)	Hg	15,6	1,37	Sn *)	Hg	10,7	1,53
		99,2	1,92	Sn	Rb	250	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$
Pb	Pb	250	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	Sn	Pb	245	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
		285	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$			265	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
Pb	Pb (foaie)	324	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$			285	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
				Sn *)	Hg	9,4	0,47
Pb	Sn	500	3,18	Zn	Al	462	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
Pd	Cu	490	$7{,}8 \cdot 10^{-8}$	Zn	Cu	360	$8{,}3 \cdot 10^{-8}$
		580	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$			500	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$
		700	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$			650	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
		866	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$			880	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$
		950	$2{,}2 \ldots 2{,}5 \cdot 10^{-5}$	Zn *)	Hg	11,5	2,18
Po	Au	470	$1 \cdot 10^{-9}$			99,2	2,90
				Zn	Pb	285	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$

*) In amalgam de 1%.

Scanned with OKEN Scanner

VIII-3-g. Difuziunea metalelor în metale. Variația cu temperatura

In tabelă se redau constantele ecuației:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_0/RT}$$

v. notele la tabelele VIII-3, pag. 1902.

Metal	Difuzează în:	D_0 în $cm^2 \cdot d^{-1}$	E_0 în cal/atom·gram	Metal	Difuzează în:	D_0 în $cm^2 \cdot d^{-1}$	E_0 în cal/atom·gram
Ag	Pb	$6{,}5 \cdot 10^3$	15 200	P	Fe	—	46 100
Al	Cu	$6{,}20 \cdot 10^2$	39 200	Pb	Pb	$5{,}8\ 10^5$	28 000
Al	Fe	—	44 000	Pd	Ag	0,55	20 200
Au	Ag	46	29 800	Pd	Au	96	37 400
Au	Au	$7{,}94 \cdot 10^5$	62 900	Pd	Cu	0,138	21 900
Au	Cu	0,59	22 500	Pd [2]	Cu	1,58	27 400
Au	Pb	$3{,}0\ 10^4$	14 000	Pt	Au	$1{,}07 \cdot 10^2$	39 000
Be	Cu	3,9	27 900	Pt	Cu	$8{,}7 \cdot 10^{-2}$	21 900
Bi	Pb	$1{,}6 \cdot 10^3$	18 400	S	Fe	—	26 700
C	Fe	$4{,}2 \cdot 10^4$	36 600	Sb	Ag	4,58	21 700
Cd	Ag	4,18	22 350	Si	Cu	$4{,}5 \cdot 10^3$	39 950
Cd	Cu	$3 \cdot 10^{-4}$	8 200	Sn	Ag	6,75	21 400
Cd	Pb	$1{,}6 \cdot 10^2$	15 400	Sn	Cu	$3{,}55 \cdot 10^2$	31 200
Ce	W	$8{,}6 \cdot 10^4$	83 000	Sn [2]	Cu	$2{,}14\ 10^3$	40 000
Cr	Fe	—	13 500	Sn	Fe	—	46 000
Cu	Au	50	27 400	Sn	Pb	$3{,}5 \cdot 10^5$	26 200
Cu	Ni	90	35 500	Th	W [3]	$6{,}5\ 10^4$	94 000
Hg	Pb	$3{,}0 \cdot 10^4$	19 000	Th	W [4]	$3{,}5 \cdot 10^2$	94 400
In	Ag	6,3	24 400	Tl	Pb	$2{,}2 \cdot 10^3$	19 400
Mn	Cu	0,62	23 200	U	W	$8{,}6 \cdot 10^4$	100 000
Mo [1]	W	54	80 500	Yt	W	$4 \cdot 10^4$	68 000
N	Fe	—	31 000	Zn	Cu	0,26	19 700
Ni	Cu	5,62	29 800	Zr	W	$8{,}6 \cdot 10^{-4}$	78 000

[1] Monocristal; [2] După tratament termic; [3] Microcristalin; [4] Macrocristalin.

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele VIII-3. Difuziunea. Dacă într'un sistem de materiale miscibile există neomogenitate de concentraţie, constituenţii mobili migrează înspre regiunile de concentraţie mică; în cazul când nu intervin forţe exterioare, aceşti constituenţi se repartizează, cu timpul, uniform în întreg volumul. Acest fenomen, datorit agitaţiei termice, respectiv coliziunilor cu particulele vecine, este numit *difuziune* (difuziune translaţională). Dacă prin dQ se notează cantitatea de substanţă care străbate, în timpul dt, într'o singură direcţie, un plan având suprafaţa A cm² şi grosimea ∂x, atunci:

$$dQ = -DA\frac{\partial c}{\partial x}dt. \qquad (1)$$

In această relaţie (legea întâia a lui Fick) $\partial c/\partial x$ este gradientul de concentraţie, iar factorul de proporţionalitate, D, este denumit *coeficient de difuziune*. Semnul negativ indică difuziune dela concentraţii mari la concentraţii mici. Această ecuaţie se sprijină pe ipoteza că, pentru un anumit sistem, D este o constantă. Măsurătorile experimentale au arătat că, în general, D este funcţie de concentraţie, D tinzând către o valoare limită la diluţie infinită. Dacă se determină D ca o valoare medie pentru un domeniu de concentraţii, se vorbeşte de un *coeficient integral de difuziune*; dacă se calculează D pentru o anumită concentraţie termenul de *coeficient diferenţial de difuziune* este mai indicat. In literatură nu se face întotdeauna această distincţiune. In orice caz, valoarea D, pentru un anumit material, depinde de condiţiile experimentale, care trebue să fie exact specificate. Temperatura, în special, trebue să fie constantă, deoarece D creşte cu temperatura.

Următoarea relaţie este cunoscută sub numele de legea a doua a lui Fick, mai generală:

$$\partial c/\partial t = \partial(D\partial c/\partial x)/\partial x = D(\partial^2 c/\partial x^2). \qquad (2)$$

D fiind funcţie de concentraţie şi de gradientul concentraţiei, ecuaţia conţine două necunoscute, D şi c, şi două variabile independente, x şi t, şi prin urmare nu poate fi rezolvată fără alte statuări. Dacă se admite că D este constant, ceeace este aproximativ exact pentru soluţii diluate, ecuaţia (2) poate fi rezolvată prin integralele lui Fourier.

Ca dimensiune pentru mărimea D se utilizează fie $cm^2 \cdot s^{-1}$, fie $cm^2 \cdot d^{-1}$ (d = o zi = =86 400 secunde). In ecuaţiile de mai sus, concentraţiile sunt exprimate în moli/litru, pentru neelectroliţi, şi în echiv./litru, pentru electroliţi. Concentraţiile amestecurilor de lichide se exprimă adesea în % volume. In cazul gazelor se introduce în formulă, în locul concentraţiei, presiunea parţială p.

Variaţia constantei de difuziune, D, cu temperatura este redată prin ecuaţia:

$$D = D_0 e^{-E_0/RT}, \qquad (3)$$

în care R este constanta gazelor, 1,98 calorii pe grad mol; T este temperatura absolută; e este baza logaritmilor naturali; D_0 şi E_0 sunt două constante, dintre care ultima are dimensiunile unei energii (cal/mol) şi se desemnează adesea ca energie de activare.

Scanned with OKEN Scanner

Pro memoria se redau câteva ecuaţii clasice, stabilind relaţii între coeficientul de difuziune şi dimensiile particulelor ce difuzează.

Ecuaţia Stokes-Einstein :

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}. \qquad (4)$$

în care D este exprimat în $cm^2 \cdot s^{-1}$, R = constanta gazelor, T = temperatura absolută, N = numărul lui Avogadro, $6{,}02 \cdot 10^{23}$, η = viscozitatea absolută în poise, iar r = = raza particulei, în cm. Această ecuaţie se bazează pe premisele că D este o constantă, că forţa motoare a difuziunii este presiunea osmotică, deci că este valabilă ecuaţia lui van't Hoff, $P = cRT$ şi că legea lui Stokes este aplicabilă la mişcarea particulelor. Ea mai conţine presupunerea că particulele sunt sferice, electro-neutre, mari în comparaţie cu moleculele disolvantului şi că ele se află, în soluţie, în concentraţie mică. In consecinţă, legea se aplică în principiu numai la diluţie infinită. Dacă se cunoaşte coeficientul de activitate al substanţei disolvate, se poate corecta însă efectul concentraţiei. In practică legea a fost verificată în numeroase cazuri, chiar pentru substanţe cu greutăţi moleculare relativ mici, de exemplu pentru glucoză ($M = 180$).

Deşi ecuaţia (4) este aplicabilă numai pentru particule sferice, ea poate fi folosită, prin introducerea altor parametri, şi pentru determinarea greutăţii moleculare a unor particule nesimetrice. Greutatea moleculară a unor particule nesferice poate fi determinată din măsurători de difuziune şi de sedimentare, prin expresia (Svedberg) :

$$M = \frac{RTs}{D(1 - Vd)}, \qquad (5)$$

in care s este constanta de sedimentare, V este volumul specific parţial al substanţe disolvate, iar d este densitatea disolvantului. Ecuaţia (5) este, după cum se ştie, ecuaţia tundamentală a ultracentrifugii. In această ecuaţie se face presupunerea că sedimentarea şi difuziunea au acelaşi coeficient de frecare. Experimental s'a dovedit că acest caz nu corespunde întotdeauna realităţii, ceeace are ca rezultat o orientare preferenţială a particulelor în câmpul gravitaţional sau centrifugal. Ţinându-se seamă şi de efectul disimetriei moleculare asupra frecării, s'a ajuns la ecuaţia :

$$D\frac{f}{f_0} = \frac{RT}{6\pi\eta r N}, \qquad (6)$$

în care f este coeficientul molar de frecare, determinat experimental, iar f_0 este coeficientul de frecare pentru o particulă sferică de aceeaşi masă. Introducând în loc de r echivalentul său în termeni de V şi M, ecuaţia (6) poate fi scrisă :

$$M = \frac{4}{3VN^2}\left(\frac{f_0}{f}\frac{RT}{6\pi\eta D}\right)^3. \qquad (7)$$

Determinându-se deci, pe altă cale, constanta de disimetrie f/f_0, se poate obţine greutatea moleculară M, toţi ceilalţi termeni ai ecuaţiei fiind cunoscuţi.

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4. REFRACŢIA LUMINII

VIII-4-a. Linii spectrale folosite în refractometrie

Element	Simbol	Culoare	λ, Å, în aer, 15 °C, 1 atm	Element	Simbol	Culoare	λ, Å, în aer 15 °C, 1 atm
Heliu		roşu	7065,19	Cadmiu		verde	5085,82
Litiu		roşu	6707,84	Heliu		verde	5015,67
Heliu		roşu	6678,14	Heliu		albastru-verde	4921,93
Hidrogen	H_α sau C	roşu	6562,8	Hidrogen	H_β sau F	albastru	4861,33
Cadmiu		roşu	6438,469	Cadmiu		albastru	4799,91
Sodiu	D_1 } D	galben	5890 } 589?	Heliu		albastru	4713,14
	D_2 }	galben	5896 }	Cadmiu		albastru	4678,15
Heliu	D_3	galben	5875,61	Heliu		albastru-violet	4471,47
Mercur		galben	5790,66	Mercur		albastru-violet	4358,34
Mercur		galben	5769,60	Hidrogen	H_γ sau G′	violet	4340,46
Mercur		verde	5460,74	Mercur		violet	4046,56
Taliu		verde	5350,48				

VIII-4-b. Lichide de referinţă pentru verificarea refractometrelor

Lichid	t °C	n_D^t	Lichid	t °C	n_D^t
Alcool metilic	15	1,3307	Acid acetic	15	1,3739
Apă	15	1,33339		25	1,3698
	20	1,33299	2,2,4-Trimetil-pentan	20	1,39145
	25	1,33250		25	1,38898
	30	1,33194	Ciclohexan	20	1,42623
n-Pentan	20	1,35748		25	1,42354
	25	1,35088	Metilciclohexan	15	1,4256
Acetonă	15	1,3616		20	1,42312
	20	1,3591		25	1,42058
n-Hexan	20	1,37486	Cloroform	15	1,4486
	25	1,372?6			

Scanned with OKEN Scanner

Lichid	t °C	n_D^t	Lichid	t °C	n_D^t
Tetraclorură de carbon	15	1,4631	Benzen	15	1,5044
	20	1,4603		20	1,50110
	25	1,4576		25	1,49790
Etil-benzen	20	1,49594	Clorbenzen	15	1,5275
	25	1,49330		20	1,5247
Cumen	20	1,49146	Dibrommetan	15	1,5446
	25	1,48892	Brombenzen	15	1,5625
Toluen	15	1,4999	Bromoform	15	1,6005
	20	1,49693	Iodbenzen	15	1,6230
	25	1,49413	Sulfură de carbon	15	1,62935
			Diiodmetan	15	1,7443

VIII-4-c. Indici de refracție ai apei pure, la 25,00 °C, pentru diferite lungimi de undă, raportați la aer uscat, la 25 °C și 760 mm Hg presiune

λ, Å, în aer	n^{25}	λ, Å, în aer	n^{25}	λ, Å, în aer	n^{25}	λ, Å, în aer	n^{25}
7065,19	1,329544	5875,61	1,332555	5015,67	1,335859	4471,47	1,338924
6678,14	1,330397	5769,60	1,332894	4861,33	1,336627	4358,34	1,339709
6562,8	1,330671	5460,74	1,333977	4713,14	1,337434	4046,56	1,342238
5893	1,332502						

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-d. Indici de refracţie ai unor gaze şi vapori la 0 °C şi 760 mm Hg

VIII-4-d$_1$. Gaze şi vapori anorganici

Formulă	$(n-1)\,10^6$ la: 4358 Å	5461 Å	5893 Å	6708 Å	Formulă	$(n-1)\,10^6$ la: 4358 Å	5461 Å	5893 Å	6708 Å
He	35,05	34,89	34,9	—	SO_2	690	679,6	661	656
Ne	67,54	67,25	67,07*)	67,01*)	SO_3	—	—	737 *)	—
Ar	286,11	282,27	281,5 *)	281,0 *)	N_2	302,26	299,14	296,9	295,1
Kr	—	430,80	—	425,3	NH_3	—	—	379,3	—
Xe	—	706,58	701,6 *)	697	NO	—	295,8	294 *)	293 *)
H_2	141,88	140,18	139,2	138,0	NO_2	—	—	—	509 *)
D_2	—	—	137 *)	—	N_2O	—	507,9	—	505
O_2	276,27*)	272,23	270,59	268,8	N_2O_4	—	—	—	1123 *)
O_3	—	520	517 *)	508	PCl_3	—	—	1740	—
H_2O	—	255 *)	257,6 *)	250 *)	CO	342 *)	—	335 *)	333 *)
F_2	—	—	195 *)	—	CO_2	—	450,11	448,1	—
Cl_2	—	784 *)	—	776 *)	CS_2	—	—	1478 *)	1457 *)
HCl	—	448 *)	—	444 *)	$(CN)_2$	871 *)	854 *)	—	843 *)
Br_2	—	1174 *)	1172 *)	1152 *)	HCN	—	—	438 *)	—
HBr	—	615 *)	613 *)	608 *)	SiF_4	—	569,2	—	—
J_2	—	2160 *)	2150 *)	2100 *)	BF_3	—	407,9	—	—
HJ	—	926 *)	924 *)	911 *)	GeF_4	—	695,4	—	—
H_2S	—	652,6 *)	623,3 *)	—					

*) Valori fără indicarea presiunii, probabil presiunea atmosferică.

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-d_2. Gaze și vapori organici

Denumire	Formulă	$(n-1)\,10^6$ la :			
		4358 Å	5461 Å	5893 Å	6708 Å
Metan	CH_4	450,4	443,3	441,9**)	—
Etan *)	C_2H_6	782	769	—	763
Etilenă	C_2H_4	746	729	725**)	—
Acetilenă	C_2H_2	613,9	600,9	598**)	560
Ciclopropan *)	C_3H_6	—	—	977**)	—
Propilenă	C_3H_6	1099	1074	1068**)	—
Alilenă *)	C_3H_4	—	—	1188	—
Pentan *)	C_5H_{12}	—	—	1711	—
Amilenă *)	C_5H_{10}	—	—	1693	—
Hexan	C_6H_{14}	—	—	2032	—
Benzen *)	C_6H_6	—	—	1700	1686
Clorură de metil *)	CH_3Cl	—	—	870	—
Bromură de metil *)	CH_3Br	—	—	964	—
Iodură de metil *)	CH_3J	—	—	1265	1253
Cloroform	$CHCl_3$	—	141,2	—	139,8
Tetrafluorură de carbon	CF_4	—	487,5	486,5**)	—
Tetraclorură de carbon	CCl_4	—	1799	—	1774
Clorură de etil *)	C_2H_5Cl	—	—	1179	—
Bromură de etil *)	C_2H_5Br	—	—	1223	—
Iodură de etil *)	C_2H_5J	—	—	1640	1626
Dicloretilenă	$C_2H_2Cl_2$	—	—	1473	—
Tricloretilenă	C_2HCl_3	—	—	1784	—
Tetracloretan	$C_2H_2Cl_4$	—	—	1602	—
Pentacloretan	C_2HCl_5	—	—	1929	—
Iodură de propil *)	C_3H_7J	—	—	1782	1768
Clorură de alil *)	C_3H_5Cl	—	—	1444	—
Alcool metilic	CH_4O	—	—	549	546
Alcool etilic	C_2H_6O	—	—	871	866
Eter dimetilic	C_2H_6O	—	888	—	—
Acetaldehidă *)	C_2H_4O	—	—	811	—
Acetonă *)	C_3H_6O	—	—	1079	1073
Acetat de metil *)	$C_3H_6O_2$	—	—	1189	1183
Formiat de etil *)	$C_3H_6O_2$	—	—	1199	1193
Eter dietilic *)	$C_4H_{10}O$	—	—	1523	1514
Propionat de metil *)	$C_4H_8O_2$	—	—	1473	1465
Acetat de etil *)	$C_4H_8O_2$	—	—	1582	1574
Cianură de metil *)	C_2H_3N	—	—	776	—
Nitrit de etil	$C_2H_5O_2N$	—	1254	—	—

*) Valori fără indicarea presiunii, probabil presiunea atmosferică.

**) Valori pentru 5880 Å.

VIII-4-g. Indici de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai alcoolului etilic şi ai sulfurii de carbon, la diverse temperaturi

Temp. °C	C_2H_5OH	CS_2	Temp. °C	C_2H_5OH	CS_2
15	—	1,62935	42	1,35138	1,60748
16	1,36210	1,62858	44	1,35054	1,60582
18	1,36129	1,62704	46	1,34969	
20	1,36048	1,62546	48	1,34885	
22	1,35967	1,62387	50	1,34800	
24	1,35885	1,62226	52	1,34715	
26	1,35803	1,62064	54	1,34629	
28	1,35721	1,61902	56	1,34543	
30	1,35639	1,61740	58	1,34456	
32	1,35557	1,61577	60	1,34368	
34	1,35474	1,61413	64	1,34189	
36	1,35390	1,61247	68	1,34004	
38	1,35306	1,61080	72	1,33820	
40	1,35222	1,60914	76	1,33626	

VIII-4-h. Coeficienţi de temperatură ai indicilor de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai unor lichide organice

Variaţia indicelui de refracţie, Δn, pentru o variaţie a temperaturii de 1°.

Substanţă	Interval de temp.	Δn_D pe 1°C	Substanţă	Interval de temp.	Δn_D pe 1 °C
Acetil-acetonă	25,5...73,6	0,000540	Heptadecan	73,7...79	0,000409
Acetonă	0...45	0,000530	Heptilic, alcool	18,7...79,9	0,000395
Benzaldehidă	17,3...71,6	0,000423	Iodbenzen	8...88	0,000555
Benzilic, alcool	21,5...73,2	0,000425	Iodură de *iso*-amil	17,5...37	0,000487
Brombenzen	4,2...89,2	0,000537	Iodură de etil	10...20	0,000691
Bromură de etil	6...30	0,000630	Laurat de etil	18,9...79,5	0,000407
Butirat de etil	18,0...73,7	0,000482	Mentonă	30...43	0,000370
Butiric, acid	20,3...72,1	0,000395	Monometilanilină	16,6...71,9	0,000489
Cianură de benzil	16,9...70,4	0,000423	Nicotină	18...32	0,000290
p-Cimen	8...29	0,000557	Nitrobenzen	25...38	0,000508
Clorbenzen	9,6...89,2	0,000548	Propilic, alcool	0...45	0,000386
Di-*iso*-amil	13,1...79,6	0,000462	Propionic, acid	0...45	0,000419
1,2-Dibrom-etan	0...35	0,000571	Tiofen	16,4...26,3	0,000641
1,2-Diclor-etan	0...35	0,000554	Valerianic, acid	21,7...79,0	0,000435
Dimetilanilină	18,4...73,4	0,000499			

VIII-4-i. Variaţia cu presiunea a indicilor de refracţie, n_D (D = 5893 Å), ai unor lichide

In tabelă se redă creşterea indicelui de refracţie pentru o creştere a presiunii cu o atmosferă.

Temp. °C	H_2O	CS_2	C_6H_6	Temp. °C	H_2O	CS_2	C_6H_6
0	$1,685 \cdot 10^{-5}$	—	—	20	$1,514 \cdot 10^{-5}$	$6,583 \cdot 10^{-5}$	$5,060 \cdot 10^{-5}$
5	1,625	$6,025 \cdot 10^{-5}$	$4,592 \cdot 10^{-5}$	25	1,489	6,778	5,226
10	1,580	6,208	4,747	27,5	—	6,878	5,312
15	1,543	6,392	4,904				

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-j. Indici de refracție, n_D (D = 5893 Å), ai unor soluții apoase de substanțe anorganice, în funcție de concentrație și de temperatură

Concentrațiile sunt indicate în procente-greutate

Substanță	15 °C	20 °C	25 °C	17,5 °C						
	1 %	1 %		1 %	2 %	4 %	10 %	15 %	20 %	30 %
HCl	—	—	—	1,33551	1,33779	1,34227	1,35528	1,36565	—	—
H_2SO_4	—	—	—	33449	33572	33801	34465	34999	1,35513	1,36475
HNO_3	—	—	—	33447	33572	33816	34538	35144	35732	—
H_3PO_4	—	—	—	33418	33509	33688	34203	34616	35032	35846
H_3BO_3	—	—	—	33396	33464	33600	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	33866	34388	35755	36773	—	—
NaCl	1,33521	1,33478	1,33427	33495	33667	34002	34963	35721	36446	—
NaBr	—	—	—	33455	33596	33870	34672	35324	35958	—
NaJ	—	—	—	33462	33609	33897	34758	35469	36174	—
Na_2SO_4	33501	33462	33412	—	—	—	—	—	—	—
$Na_2S_2O_3$	33551	33513	33458	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	33431	33541	33760	34393	34882	35353	36243
Na_2CO_3	33571	33528	33482	—	33762	34172	35312	36159	—	—
KOH	—	—	—	—	33719	34101	35151	35921	36658	—
KCl	33478	33439	33385	33455	33589	33848	34598	35199	35778	—
KBr	33462	33420	33370	33439	33558	33793	34480	35039	35586	36658
KJ	33474	33435	33385	33449	33579	33839	34612	35248	35877	—
$KClO_3$	33424	33381	33335	—	—	—	—	—	—	—
KJO_3	33462	33424	33374	—	—	—	—	—	—	—
$KClO_4$	33401	33362	33308	—	—	—	—	—	—	—
K_2SO_4	33466	33424	33374	—	33571	33807	34266	—	—	—
KNO_3	—	—	—	33414	33508	33693	34212	34624	35029	—
K_2CO_3	33509	33466	33416	—	33664	33991	34907	35605	36262	—
NH_3	—	—	—	—	33416	33519	33865	34182	34531	—
NH_4Cl	—	—	—	33515	33709	34088	35181	36060	—	—
NH_4Br	—	—	—	33470	33620	33913	34774	35477	36162	—
$(NH_4)_2SO_4$	33513	33470	33434	33488	33650	33967	34860	35548	36204	—

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-j (continuare)

Substanță	15 °C	20 °C	25 °C	17,5 °C						
	1 %			1 %	2 %	4 %	10 %	15 %	20 %	30 %
NH_4SCN . .	—	—	—	—	1,33793	1,34244	1,35685	1,36868	—	—
$MgCl_2$ . . .	—	—	—	1,33582	33832	34316	35703	36789	—	—
$MgSO_4$ . . .	—	—	—	33523	33720	34099	35164	35989	1,36738	—
$CaCl_2$ . . .	—	—	—	33556	33788	34251	35589	36652	—	—
$SrCl_2$	—	—	—	33502	33681	34029	35051	35858	36661	—
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	—	—	—	33448	33571	33826	34553	35159	35731	—
$Ba(NO_3)_2$.	1,33455	1,33416	1,33370	—	—	—	—	—	—	—
$AlK(SO_4)_2$.	33528	33486	33439	—	—	—	—	—	—	—
CrO_3	—	—	—	—	33840	34343	35861	—	—	—
K_2CrO_4 . . .	33555	33513	33462	—	—	—	—	—	—	—
$K_2Cr_2O_7$ . .	33524	33482	33435	—	33678	34034	35085	—	—	—
$MnSO_4$ . . .	33536	33498	33451	33502	33680	34018	34989	35755	36494	—
$FeSO_4$ . . .	33528	33490	33443	33511	33696	34048	35064	35871	36649	—
$NiSO_4$ . . .	33540	33497	33451	33517	33709	34086	35162	35989	—	—
$CuSO_4$ . . .	33532	33494	33443	33504	33683	34039	35052	35856	36633	—
$AgNO_3$ . .	33451	33408	33362	33426	33534	33743	34362	34871	35374	1,36361
$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	—	—	—	33427	33534	33747	34383	34911	35440	36484
$ZnSO_4$ . . .	—	—	—	—	33671	34009	34984	35755	36480	—
$CdSO_4$ . . .	33482	33443	33393	—	—	—	—	—	—	—
$HgCl_2$ . . .	33427	33389	33339	—	—	—	—	—	—	—
$PbCl_2$ . . .	33466	33443	33408	—	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-k. Indici de refracție, n_D (D = 5893 Å), ai amestecurilor de alcool etilic și apă, în funcție de concentrație și de temperatură

% greutate	n_D^{15}	n_D^{30}	n_D^{40}	% greutate	n_D^{15}	n_D^{30}	n_D^{40}
0	1,33345	1,3318	1,3306	65	1,36586	—	—
10	1,34020	1,3384	1,3368	70	1,36645	1,3608	1,3570
20	1,34778	1,3450	1,3429	75	1,36676	—	—
30	1,35470	1,3510	1,3481	80	1,36690	1,3611	1,3569
40	1,35948	1,3550	1,3518	85	1,36678	—	—
50	1,36290	1,3578	1,3543	90	1,36626	1,3603	1,3561
55	1,36405	—	—	95	1,36518	—	—
60	1,36505	1,3597	1,3560	100	1,36332	1,3573	1,3531

VIII-4-l. Lichide de imersiune pentru determinarea indicilor de refracție ai mineralelor, pentru λ = 5893 Å și 20 °C

Lichid	n	Lichid	n
Acetonă	1,359	1,2-Dibrom-etan	1,537
Alcool etilic	1,362	*o*-Nitrotoluen	1,544 (24 °C)
Butirat de etil	1,393	Xilidină	1,557 (24 °C)
Butirat de metil	1,388	Brombenzen	1,559
Valerianat de etil-(*iso*)	1,393	Ulei de anason (*p.t.* 21°)	1,560
Alcool amilic-(*iso*)	1,409	*o*-Toluidină	1,570 (24 °C)
Cloroform	1,447	Anilină	1,584 (24 °C)
1,3-Diclor-propan	1,446 (24 °C)	Bromoform	1,598
Cineol	1,456 (24 °C)	Ulei de scorțișoară	1,602
Tetraclorură de carbon	1,460	Iodbenzen	1,618
Ulei de Bergamot	1,465	Chinolină	1,622 (24 °C)
Decahidronaftalină	1,477 (24 °C)	α-Clornaftalină	1,633 (24 °C)
Ftalat de isoamil	1,486 (24 °C)	Fenilsenevol	1,6509
Tetracloretan	1,492 (24 °C)	α-Bromnaftalină	1,657
Pentacloretan	1,501 (24 °C)	Diiodmetan	1,740
Benzen	1,501	Diiodmetan-sulf în soluție saturată	1,778
1,3-Dibrom-propan	1,513 (24 °C)	Amestec sulf-seleniu	1,998
Clorbenzen	1,525	Amestec seleniu-seleniură de arsen	2,72

Scanned with OKEN Scanner

VIII-4-m. Tabelă ajutătoare pentru calculul refracţiei specifice, r, şi a refracţiei moleculare, R, după formula Lorentz-Lorenz

In tabelă se indică logaritmii expresiei $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ pentru $n = 1{,}300 \ldots 1{,}699$.

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,30	2718	2732	2745	2758	2771	2784	2797	2810	2823	2836
31	2849	2862	2874	2887	2900	2912	2925	2938	2950	2963
32	2975	2987	3000	3012	3024	3036	3048	3061	3073	3085
33	3097	3109	3120	3132	3144	3156	3168	3179	3191	3203
34	3214	3226	3237	3249	3260	3272	3283	3294	3305	3317
35	3328	3339	3350	3361	3372	3383	3394	3405	3416	3427
36	3438	3449	3460	3470	3481	3492	3502	3513	3524	3534
37	3545	3555	3566	3576	3586	3597	3607	3617	3628	3638
38	3648	3658	3668	3679	3689	3699	3709	3719	3729	3739
39	3748	3758	3768	3778	3788	3797	3807	3817	3827	3836
40	3846	3855	3865	3874	3884	3893	3903	3912	3922	3931
41	3940	3950	3959	3968	3977	3987	3996	4005	4014	4023
42	4032	4041	4050	4059	4068	4077	4086	4095	4104	4113
43	4122	4131	4139	4148	4157	4166	4174	4183	4191	4200
44	4209	4217	4226	4234	4243	4251	4260	4268	4277	4285
45	4293	4302	4310	4318	4327	4335	4343	4351	4359	4368
46	4376	4384	4392	4400	4408	4416	4424	4432	4440	4448
47	4456	4464	4472	4480	4488	4496	4503	4511	4519	4527
48	4534	4542	4550	4558	4565	4573	4580	4588	4596	4603
49	4611	4618	4626	4633	4641	4648	4656	4663	4671	4678
50	4685	4693	4700	4707	4715	4722	4729	4736	4744	4751
51	4758	4765	4772	4779	4787	4794	4801	4808	4815	4822
52	4829	4836	4843	4850	4857	4864	4871	4878	4884	4891
53	4898	4905	4912	4919	4925	4932	4939	4946	4953	4959
54	4966	4973	4979	4986	4993	4999	5006	5012	5019	5026

	13	12	11
1	1,3	1,2	1,1
2	2,6	2,4	2,2
3	3,9	3,6	3,3
4	5,2	4,8	4,4
5	6,5	6,0	5,5
6	7,8	7,2	6,6
7	9,1	8,4	7,7
8	10,4	9,6	8,8
9	11,7	10,8	9,9

	10	9	8
1	1,0	0,9	0,8
2	2,0	1,8	1,6
3	3,0	2,7	2,4
4	4,0	3,6	3,2
5	5,0	4,5	4,0
6	6,0	5,4	4,8
7	7,0	6,3	5,6
8	8,0	7,2	6,4
9	9,0	8,1	7,2

Scanned with OKEN Scanner

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	5032	5039	5045	5052	5058	5065	5071	5078	5084	5090
56	5097	5103	5110	5116	5122	5129	5135	5141	5147	5154
57	5160	5166	5173	5179	5185	5191	5197	5203	5210	5216
58	5222	5228	5234	5240	5246	5252	5258	5264	5270	5276
59	5282	5288	5294	5300	5306	5312	5318	5324	5330	5336
60	5342	5348	5353	5359	5365	5371	5377	5382	5388	5394
61	5400	5405	5411	5417	5423	5428	5434	5440	5445	5451
62	5456	5462	5468	5473	5479	5484	5490	5495	5501	5507
63	5512	5518	5523	5529	5534	5539	5545	5550	5556	5561
64	5567	5572	5577	5583	5588	5593	5599	5604	5609	5615
65	5620	5625	5630	5636	5641	5646	5651	5657	5662	5667
66	5672	5677	5683	5688	5693	5698	5703	5708	5713	5718
67	5724	5729	5734	5739	5744	5749	5754	5759	5764	5769
68	5774	5779	5784	5789	5794	5799	5804	5808	5813	5818
69	5823	5828	5833	5838	5843	5847	5852	5857	5862	5867

	7	6	5
1	0,7	0,6	0,5
2	1,4	1,2	1,0
3	2,1	1,8	1,5
4	2,8	2,4	2,0
5	3,5	3,0	2,5
6	4,2	3,6	3,0
7	4,9	4,2	3,5
8	5,6	4,8	4,0
9	6,3	5,4	4,5

VIII-4-n. Incremente pentru calculul refracţiilor şi dispersiilor moleculare ale compuşilor organici

(v. notele pag. 1935).

Atom sau grupă	Refracţie linia H_α	Refracţie linia D	Dispersie $H_\beta - H_\alpha$	Dispersie $H_\gamma - H_\alpha$	Atom sau grupă	Refracţie linia H_α	Refracţie linia D	Dispersie $H_\beta - H_\alpha$	Dispersie $H_\gamma - H_\alpha$
CH_2	4,598	4,618	0,071	0,113	O″ (carbonil)	2,189	2,211	0,057	0,078
C	2,413	2,418	0,025	0,056	Cl	5,933	5,967	0,107	0,168
H	1,092	1,100	0,023	0,029	Br	8,803	8,865	0,211	0,340
$\overline{=}$ (C = C)	1,686	1,733	0,138	0,200	J	13,757	13,900	0,482	0,775
$\equiv$ (C ≡ C)	2,328	2,398	0,139	0,171	N (amină primară)	2,309	2,322	0,059	0,086
O′ (hidroxil)	1,522	1,525	0,006	0,015	N (amină secundară)	2,478	2,502	0,086	0,119
O< (eter)	1,639	1,643	0,012	0,019	N (amină terţiară)	2,808	2,840	0,133	0,186

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele VIII-4. Refracţia luminii. *1. Indicele de refracţie.* Când lumina trece dintr'un mediu m, în alt mediu M, ea suferă o variaţie a vitezei ($v_m \rightarrow v_M$) şi (exceptând cazul când raza este perpendiculară pe suprafaţa despărţitoare dintre m şi M) o variaţie a direcţiei. Variaţia direcţiei se măsoară cu ajutorul *unghiului de incidenţă*, i_m, şi a *unghiului de refracţie*, r_M, dintre raza de lumină şi normala pe suprafaţa de despărţire dintre cele două medii.

După legea lui Snell, raportul:

$$n' = \frac{\sin i_m}{\sin r_M} \tag{1}$$

este constant. Mărimea n' se numeşte indicele de refracţie al mediului M, faţă de mediul m. Conform teoriei ondulatorii a luminii, n' este egal cu v_m/v_M.

In practică se obişnueşte să se raporteze indicele de refracţie faţă de aer, definindu-se un indice de refracţie, n, al unui singur mediu isotrop, M, prin raportul:

$$n = \frac{v_{aer}}{v_M} = \frac{\sin i_{aer}}{\sin r_M}. \tag{2}$$

Pentru o anumită lungime de undă, n este o constantă (număr fără dimensiune), determinată de natura şi de starea substanţei M şi de a mediului de referinţă, aerul. Valorile pentru n, din literatură, se referă deobicei, la temperatura şi la presiunea aerului în timpul măsurătorii. Corecţiunea pentru aer în condiţii normale (0 °C; 760 mm; uscat) este, în general, de ordinul de mărime $1 \cdot 10^{-5}$ şi poate fi neglijată, în majoritatea cazurilor. Comparând două valori măsurate în condiţii naturale extreme, pot rezulta erori de $4 \cdot 10^{-5}$.

Refracţia gazelor se raportează deobicei la vid, ca mediu de referinţă. Se defineşte astfel un *indice de refracţie absolut*, n_{vid}, care este o constantă caracteristică a unei singure substanţe. Diferenţa între n_{vid} şi n este foarte mică (de ordinul 0,03%). Din ecuaţia (2) şi din definiţia mărimii n_{vid}, urmează că:

$$n_{vid} = (n_{vid} \text{ a aerului})\ n. \tag{3}$$

In condiţiile obişnuite de laborator, folosind lumina galbenă a sodiului,

$$n_{vid} = 1{,}00027\ n. \tag{4}$$

Indicii de refracţie ai cristalelor (exceptând cristalele sistemului cubic, isotrope) depind şi de direcţiile de transmisie şi de vibraţie a luminii faţă de axele cristalului. O rază incidentă unică părăseşte cristalul sub forma a două raze polarizate, corespunzând fiecare unei viteze diferite (indice de refracţie diferit) în cristal. (O excepţie se observă atunci când raza incidentă coincide întâmplător cu una din axele cristalului, în care caz o singură rază de lumină părăseşte cristalul.) Pentru un cristal sunt caracteristici indicii de refracţie paraleli cu axele optice şi cei perpendiculari cu acestea. Sistemele tetragonal, hexagonal şi romboedric sunt uniaxiale şi au deci doi indici caracteristici, n_ω şi n_ε. Sistemele rombic, monoclinic şi triclinic sunt biaxiale şi au indicii caracteristici n_α, n_β şi n_γ. Aşa dar, atunci când se determină indicii de refracţie ai substanţelor solide, este necesar să se verifice orientarea mostrei respective.

Indicii de refracţie ai substanţelor organice lichide variază între 1,30 şi 1,80; aceia ai substanţelor organice solide între 1,30 şi 2,50.

In măsurarea indicelui de refracţie (refractometrie) se utilizează aparate (refractometre) pentru a căror descriere se vor consulta tratatele de specialitate. Se lucrează cu lumină monocromatică. Principalele linii spectrale folosite sunt compilate în tabela VIII-4-a. Pentru etalonarea refractometrelor se utilizează lichide purificate în mod special (tabela VIII-4-b).

Scanned with OKEN Scanner

2. Variaţia indicelui de refracţie cu temperatura şi presiunea. Pentru un număr mare de lichide, o creştere de temperatură de 1 °C, produce o descreştere, Δn, a indicelui de refracţie, de $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ până la $5{,}5 \cdot 10^{-4}$. Uneori, în special în apropierea punctului de fierbere, coeficientul negativ de temperatură al indicelui de refracţie poate atinge valori până la $7 \cdot 10^{-4}$. La solide, în regulă generală, variaţiile lui n în funcţie de temperatură sunt mult mai mici decât la lichide, dar mai neregulate; Δn poate avea valori pozitive sau negative.

La marginea violetă a spectrului, coeficientul de temperatură, Δn, are valori cu câteva procente mai mari decât la marginea roşie.

Din aceste motive este necesar să se specifice temperatura, t, în °C, la care s'a făcut determinarea indicelui de refracţie. Simbolul folosit curent este, de exemplu:

$$n_D^{20}$$

în care indicele numeric superscris indică temperatura, iar cel subscris lungimea de undă a luminii folosite (v. mai departe). In literatură se găsesc, deobicei, valori pentru indici de refracţie la 15°, 17,5°, 18° şi 20°. Recent s'a propus o unificare, pentru temperatura de 20 °C. Totuşi, având în vedere că multe alte constante fizice se determină la 25 °C, această temperatură ar fi poate preferabilă.

Pentru identificarea substanţelor este suficient, în general, să se determine n, cu o precizie de 0,001. In acest caz, temperatura în timpul determinării, nu trebue să varieze cu mai mult de $\pm 0{,}5°$ în jurul celei indicate. Pentru o precizie a lui n de $\pm 0{,}0001$, temperatura trebue să fie constantă în limitele de $\pm 0{,}2°$. Pentru o precizie înglobând zecimala a cincia, constanţa temperaturii trebue menţinută şi mai riguros şi este necesar să se mai indice şi temperatura şi presiunea mediului de referinţă (aer) din jurul refractometrului.

O creştere a presiunii de o atmosferă produce, la lichide, o creştere a indicelui de refracţie de aproximativ $3 \cdot 10^{-5}$. Variaţiile normale ale presiunii atmosferice sunt deci fără importanţă în determinările obişnuite, până la zecimala a patra.

3. Variaţia indicelui de refracţie cu lungimea de undă. Indicele de refracţie variază într'o mare măsură cu lungimea de undă a luminii folosite. Astfel, pentru benzen, $n^{20} = 1{,}49759$, când este măsurat cu lumină roşie, cu $\lambda = 6563$ Å, dar $n^{20} = 1{,}52487$, când este măsurat cu lumină violetă, cu $\lambda = 4341$ Å.

Din cauza acestei *dispersii optice*, valorile lui n sunt comparabile numai dacă se referă la acecaşi lungime de undă. In simbolul indicelui de refracţie lungimea de undă se notează în modul indicat mai sus.

Foarte des se utilizează linia D (galbenă) a sodiului (5893 Å). Amintim că aceasta se compune din două linii, D_1 (5890 Å) şi D_2 (5896 Å), de intensitate aproape egală. Diferenţa dintre aceste două linii poate fi apreciabilă, în cazul substanţelor cu dispersie mare; de exemplu la benzen $n_{D_1} - n_{D_2} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Când substanţa este colorată, sau pentru a determina dispersia optică se măsoară n la altă lungime de undă, de exemplu cu ajutorul liniilor heliului, hidrogenului, H_α (C), H_β (F) şi H_γ (G') sau cu liniile mercurului (în care caz se folosesc filtre pentru izolarea diverselor linii). Pentru lungimile de undă ale diverselor linii folosite în refractometrie v. tabela VIII-4-a.

Dispersia optică se exprimă deobicei prin:

$$n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}. \qquad (5)$$

Alte expresii folosite sunt:

$$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \qquad (6)$$

şi „dispersia specifică'' :

$$\frac{n_F - n_C}{d}, \qquad (7)$$

în care d este densitatea substanţei.

Dispersia optică este, întocmai ca şi indicele de refracţie, o proprietate caracteristică a substanţelor. Dispersiile optice ale substanţelor înrudite arată deosebiri mai mari decât indicii de refracţie; ele se folosesc, deaceea, în determinări de concentraţii, de exemplu de hidrocarburi aromatice în benzine.

Intr'o regiune a spectrului depărtată de o bandă de absorpţie a substanţei, n descreşte gradual când creşte λ; se vorbeşte de o „dispersie normală''. In apropierea benzilor de absorpţie, n trece printr'un maximum mai mult sau mai puţin pronunţat urmat, la lungimi de undă mai mari, de un minimum.

4. Variaţia indicelui de refracţie al soluţiilor, cu concentraţia. Pentru a folosi indicele de refracţie la determinarea concentraţiei unei componente într'o soluţie, metoda cea mai sigură este de a trasa o curbă a variaţiei indicelui de refracţie, în funcţie de concentraţie, folosind pentru aceasta mai multe soluţii ale substanţelor respective de concentraţii diferite, determinate exact, şi interpolând apoi valoarea amestecului cu compoziţia necunoscută.

In unele cazuri (la soluţii binare), indicele de refracţie variază liniar cu concentraţia, dar deobicei variaţia este reprezentată printr'o curbă a cărei formă se schimbă şi cu modul de exprimare al concentraţiei. Când concentraţia, C, se exprimă în moli/litru, curba este mai apropiată de o dreaptă decât atunci când concentraţia se exprimă în procente, p. In ipoteza unei relaţii liniare, concentraţia molară, C_1, a componentei 1, este redată de expresia :

$$C_1 = \frac{1000\, d_1\, (n - n_2)}{M_1 (n_1 - n_2)}, \qquad (8)$$

în care d_1 şi M_1 sunt densitatea şi greutatea moleculară a componentei 1, iar n_1, n_2 şi n sunt indicii de refracţie ai componentelor 1 şi 2 şi al amestecului binar.

Ecuaţia (8) se aplică, de exemplu, foarte bine pentru amestecurile de acetonă şi tetraclorură de carbon, pe întreg intervalul dela $C_1 = 0$ până la $C_1 = 13{,}54$ moli/litru (acetonă pură). Astfel pentru $n - n_2 = -0{,}06481$ (47,46% acetonă), valoarea pentru C_1 (8,68%) calculată din relaţia liniară de mai sus, nu diferă de valoarea experimentală (8,75) decât cu 1%. Dacă dimpotrivă se foloseşte, în locul ecuaţiei (8), o ecuaţie similară cuprinzând concentraţiile exprimate în procente-greutate, deviaţia între valoarea calculată şi cea experimentală este de 36%.

Pentru soluţiile în care componentele sunt asociate sau în care forţele intermoleculare sunt mult diferite faţă de cele apărând în componentele pure, ecuaţia (8) bazată pe aditivitate simplă nu mai este aplicabilă. Asemenea soluţii se formează cu contracţie de volum. Astfel o soluţie de 65,61% acetonă în apă are, la 25 °C, un indice de refracţie $n = 1{,}3634$, mult mai mare decât indicele de refracţie al apei pure, 1,3325 şi al acetonei pure, 1,3563, în timp ce, pe bază de aditivitate, ar trebui ca indicele de refracţie al amestecului să aibă o valoare intermediară.

Se poate, în acest caz, utiliza o ecuaţie de forma :

$$\frac{100\,(n-1)}{d} = \frac{p_1\,(n_1 - 1)}{d_1} + \frac{(100 - p_1)\,(n_2 - 1)}{d_2}, \qquad (9)$$

In această ecuaţie, bazată pe formula refracţiei specifice după Glastone-Dale (v. mai departe, ecuaţia 11), p este concentraţia, în procente-greutate, d, d_1 şi d_2 sunt

densităţile, iar n, n_1 şi n_2 sunt indicii de refracţie ai amestecului, componentei 1 şi componentei 2. Pentru a rezolva această ecuaţie faţă de p_1, este necesar să se determine experimental indicele de refracţie, n, şi densitatea, d, a amestecului în timp ce n_1, d_1, n_2 şi d_2 ai componentelor pure se găsesc în tabele. Ecuaţia capătă astfel forma :

$$p_1 = \frac{Ad_1d_2 - 100\, d_1\,(n_2 - 1)}{d_2\,(n_1 - 1) - d_1\,(n_2 - 1)}, \qquad (10)$$

în care A este valoarea numerică pentru $100\,(n-1)/d$. Ecuaţia (9) poate fireşte servi şi la calcularea indicelui de refracţie n al unui amestec binar, a cărei concentraţie p_1 este cunoscută. Şi în acest caz este necesar să se determine experimental d. Pentru exemplul soluţiei de acetonă-apă, de 65,61 %, menţionată mai sus, valoarea d determinată experimental este 0,8809. Densitatea acetonei, la 25 °C, fiind $d_1 = 0{,}7862$, iar a apei $d_2 = 0{,}9977$, se obţine, cu ajutorul ecuaţiei (9), $n = 1{,}3630$, o valoare ce concordă bine cu cea determinată experimental, $n = 1{,}3634$.

5. Refracţie specifică. Refracţie moleculară. Variaţia mare a indicelui de refracţie cu temperatura provoacă unele dificultăţi în utilizarea acestei constante fizice a substanţelor. Deaceea s'a căutat o expresie a refracţiei luminii independentă de temperatură (şi variind numai cu lungimea de undă). In literatura mai veche se utiliza următoarea ecuaţie empirică :

$$R_\lambda = (n_\lambda - 1)\, M/d, \qquad (11)$$

în care R_γ este simbolul *refracţiei moleculare*, la aceeaşi lungime de undă, λ, la care a fost determinat indicele de refracţie, n_λ, iar M şi d sunt greutatea moleculară şi densitatea substanţei.

Astăzi se utilizează aproape numai formula propusă de Lorentz şi Lorenz şi bazată pe teoria electromagnetică a luminii (r_γ este *refracţia specifică*, la lungimea de undă λ).

$$r_\lambda = \frac{n_\lambda^2 - 1}{n_\lambda^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \qquad (12)$$

$$R_\lambda = \frac{n_\lambda^2 - 1}{n_\lambda^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}. \qquad (13)$$

Indicele de refracţie, n, fiind un număr fără dimensiune, r şi R au dimensiunile unui volum şi se redau în centimetri cubi.

Pentru a determina r sau R se măsoară deci experimental n şi d (la aceeaşi temperatură, folosindu-se un produs din aceeaşi sursă, spre a reduce la minimum influenţa impurităţilor) şi se introduc valorile în ecuaţiile (12) sau (13). Pentru uşurarea calculului se poate folosi tabela VIII-4-m.

Refracţia moleculară, R, este o proprietate caracteristică a moleculelor, înţelegându-se prin aceasta că R este (într'o foarte largă măsură) independentă de temperatură, presiune şi de starea solidă, lichidă sau gazoasă a substanţei. Refracţia moleculară este funcţie a structurii moleculelor. In amestecuri, refracţia moleculară a fiecărei componente contribue aditiv, în proporţia fracţiei molare a componentei respective, la refracţia molară a amestecului.

După cum s'a mai spus, refracţia moleculară variază cu lungimea de undă. *Dispersia specifică* :

$$r_{\lambda_1} - r_{\lambda_2} \qquad (14)$$

şi *dispersia moleculară*

$$R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2} \tag{15}$$

nu variază decât extrem de puţin cu lungimea de undă şi, deaceea, se utilizează adesea pentru caracterizarea substanţelor.

Tabela VIII-4-c cuprinde indicii de refracţie, refracţiile moleculare şi dispersiile specifice ale principalelor hidrocarburi, determinate prin cele mai exacte metode cunoscute până astăzi şi folosindu-se substanţe de extremă puritate. Determinările sunt făcute toate în acelaşi laborator, aşa că valorile respective sunt comparabile între ele.

6. *Refracţia substanţelor solide.* In timp ce determinarea indicelui de refracţie şi a refracţiei moleculare la lichide este în general o operaţie ce poate fi realizată uşor şi cu mare preciziune (pentru aparatele folosite, v. literatura de specialitate), asemenea măsurători sunt mult mai grele la solide. Se utilizează una din următoarele trei metode:

a. Se măsoară indicele de refracţie n al unui lichid, al cărui indice de refracţie a fost găsit (cel mai bine prin metoda interferometrică) egal cu al cristalului cercetat. Câteva lichide folosite în acest scop sunt indicate în tabela VIII-4-1.

b. Se determină n (şi d) la substanţa topită. Refracţia moleculară nu este influenţată decât extrem de puţin de creşterea temperaturii (creştere de 0,005...0,015 % pro grad la lichide) şi de schimbarea stării de agregaţie (la vaporizare se produce o creştere a refracţiei moleculare de circa 1 %). Când (excepţional) se observă, la ridicarea temperaturii, descreşteri mai pronunţate ale refracţiei şi dispersiei moleculare, cum este cazul la apa lichidă şi la vaporii de acid acetic, aceasta este semnul unei depolimerizări prin desfacerea unor legături de hidrogen, deci ale unor schimbări în structura chimică a substanţei.

c. Se determină refracţia moleculară aparentă, R_{ap}, măsurându-se n şi d a unei soluţii de concentraţie cunoscută a substanţei într'un disolvant potrivit. Refracţiile moleculare ale amestecurilor de substanţe covalente (mai ales organice) arată devieri atât de mici dela valorile aditive, încât R_{ap} este, în majoritatea cazurilor, egal cu R al cristalului, în limitele a câtorva sutimi de centimetru cub.

Refracţia moleculară aparentă, R_{ap}, a unei substanţe disolvate, cu greutatea moleculară M_1, se defineşte astfel: refracţia totală, R, a unei soluţii conţinând un mol de M_1, este egală cu suma R_{ap} plus refracţia pe care cantitatea de disolvant prezentă în soluţie (G_0 grame) ar produce-o în stare pură. Aşa dar:

$$R = R_{ap} + r_0 G_0, \tag{16}$$

în care r_0 este refracţia specifică a disolvantului în stare pură. Desvoltând se ajunge la expresia:

$$R_{ap} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_1 + G_0}{d} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{G_0}{d_0}, \tag{17}$$

în care indicele $_0$ subscris se referă la disolvant, indicele $_1$ la substanţa disolvată, iar mărimile fără indici, la soluţie.

In termeni de molalităţi (m = moli de substanţă disolvată în 1000 grame de disolvant), R_{ap} este redat de expresia:

$$R_{ap} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{1000 + mM_1}{m}\right) - \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{1000}{m}\right). \tag{18}$$

Este evident că refracţia moleculară aparentă, R_{ap}, nu este egală cu refracţia moleculară a substanţei disolvate pure, R_1, decât numai în cazul când, în soluţie, nu are loc nicio acţiune între disolvant şi substanţa disolvată. Mărimea diferenţei $R_{ap} - R_1$ este o indicaţie pentru interacţiuni de acest fel.

Scanned with OKEN Scanner

7. Refracţia moleculară a amestecurilor. Refracţia moleculară este o proprietate aditivă a substanţelor compuse din molecule neutre nepolare ce nu exercită forţe de atracţie puternice unele asupra celorlalte. In cazul unui amestec binar, în care x_1 este fracţia molară (v. definiţia în notele la tabelele V-4...7) a componentei 1, iar M_1 şi M_2 sunt greutăţile moleculare ale componentelor, refracţia molară R_{exp} a amestecului se poate determina din n şi d ale amestecului, măsurate experimental:

$$R_{exp} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}{d}. \qquad (19)$$

Pe de altă parte, valoarea R_{exp} va fi egală cu valoarea aditivă, R_{ad}, calculată din constantele respective ale componentelor pure, cu ajutorul ecuaţiei:

$$R_{ad} = x_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} + (1 - x_1) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2}. \qquad (20)$$

Aşa de exemplu în amestecuri de CCl_4 şi C_6H_6 sau de acetonă cu unul dintre aceste lichide, deviaţiile dela aditivitate ale volumelor sunt mici (sub 0,1 cm³ pro mol de amestec). In consecinţă şi diferenţa $R_{exp} - R_{ad}$ este mică (sub 0,06 cm³).

8. Incrementele atomilor şi grupelor de atomi, pentru calculul refracţiilor şi dispersiilor moleculare. Fiecare atom sau grupă de atomi, făcând parte dintr'o moleculă, aduce o contribuţie (aproximativ) constantă la refracţia moleculară a substanţei respective. In tabela VIII-4-n sunt redate valori medii ale constantelor atomice şi ale incrementelor pentru legăturile duble şi triple, calculate pe baza unui număr mare de determinări individuale. Cu ajutorul acestor valori se poate calcula aditiv refracţia moleculară a unei substanţe.

Exemplu. Hexena normală, cu următoarea formulă:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$$

are următoarea formulă refractometrică:

$$6C + 12H + |=.$$

Utilizând datele din tabelă se calculează:

$$R_D = (6 \times 2{,}418) + (12 \times 1{,}10) + 1{,}733 = 29{,}44.$$

Pe de altă parte, determinând experimental pe R_D, din n şi d, conform ecuaţiei (13) se obţine valoarea concordantă 29,46. (Pentru aplicarea metodei în stabiliri de structuri mai complicate, v. tratate de chimie organică.)

Cu ajutorul datelor din coloanele intitulate $H_\beta - H_\alpha$ şi $H_\gamma - H_\alpha$, ale tabelei VIII-4-n, se pot calcula în mod similar dispersiile moleculare, pentru liniile spectrale ale hidrogenului (v. lungimile de undă în tabela VIII-4-a). Valorile astfel compara cu cele determinate experimental conform ecuaţiilor (15) şi (13).

VIII-5. ROTAȚIA LUMINII

VIII-5-a. Rotația planului luminii polarizate în cristale

În tabelă se indică rotația α^t_λ, apărând la trecerea luminii cu lungime de undă λ, printr'un strat de 1 mm grosime, la t °C.

Denumire	Formulă	t °C	α^t_λ pentru λ =				
			4358 Å	5461 Å	5790 Å	5893 Å	6708 Å
Acid iodic	HJO_3	t.c.	74,5	58,7	50,5	—	—
Sulfat de hidrazină	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	t.c.	4,00	3,05	2,80	—	—
α-Cuarț	SiO_2	20	41,553	25,539	—	21,701	16,535
β-Cuarț (peste 570 °C)	SiO_2	600	—	—	—	24,30	—
Clorat de Na	$NaClO_3$	20	—	3,69	—	3,16	—
Bromat de Na	$NaBrO_3$	20	—	2,62	—	2,13	—
Periodat de Na	$NaJO_4 \cdot 3H_2O$	t.c.	—	—	—	23,3	—
Fosfat de Na	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	t.c.	—	—	—	4,5	—
Ditionat de K	$K_2S_2O_6$	20	—	9,67	—	8,20	—
Sulfat de K și Li	$KLiSO_4$	t.c.	—	—	—	3,5	—
Sulfat de Mg	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	t.c.	3,18	2,30	1,98	—	—
Ditionat de Ca	$CaS_2O_6 \cdot 4H_2O$	20	—	2,74	—	2,10	—
Ditionat de Sr	$SrS_2O_6 \cdot 4H_2O$	20	—	3,27	—	2,78	—
Sulfat de K-cromat de Li	$K_2SO_4 \cdot Li_2CrO_4$	t.c.	—	—	—	1,9	—
Cromat de Mg	$MgCrO_4 \cdot 7H_2O$	t.c.	8,13	6,74	5,59	—	—
Silico-molibdat de K	$K_4Mo_{12}SiO_{40} \cdot 18H_2O$	t.c.	—	—	—	17,2	—
Silico-wolframat de K	$K_4W_{12}SiO_{40} \cdot 18H_2O$	t.c.	—	—	—	14,4	—
Sulfat de Ni	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	t.c.	—	6,30	6,10	—	—
Sulfat de Zn	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	t.c.	4,05	2,72	2,41	—	—
Cinabru	HgS	19	—	—	—	±45,5	—
Ditionat de Pb	$PbS_2O_6 \cdot 4H_2O$	20	—	6,57	—	5,46	—
Formiat de Sr	$(HCOO)_2Sr$	t.c.	2,0	1,0	0,75	—	—
Formiat de Pb	$(HCOO)_2Pb$	t.c.	39,4	18,0	15,6	—	—
Acetat de Na și uranil	$(C_2H_3O_2)_3NaUO_2$	t.c.	—	—	—	1,48	—
Oxalat de NH_4	$(COONH_4)_2 \cdot H_2O$	t.c.	20,0	13,7	12,0	—	—
Trioxalat de K și Ir	$(C_2O_4)_3K_3Ir \cdot H_2O$	t.c.	—	—	12,0	—	—

Scanned with OKEN Scanner

VIII-5-a (continuare)

Denumire	Formulă	t °C	α_λ^t pentru λ = 4358 Å	5461 Å	5790 Å	5893 Å	6708 Å
Malat de Zn	$(C_4H_5O_5)_2Zn$	t.c.	—	—	—	3,0	—
Molibdo-malat de NH_4	$C_4H_6O_5(NH_4)_2(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20	72,87	37,2	32,3	30,8	—
Molibdo-malat de Ba	$C_4H_6O_5Ba(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$	t.c.	78,3	41,5	33,96	31,68	—
Tartic, acid	$C_4H_6O_6$	20	24,0	13,0	11,2	10,7	—
Tartrat de Na și K	$C_4H_4O_6KNa$	t.c.	—	—	—	1,35	—
Tartrat de Rb	$C_4H_4O_6Rb_2$	t.c.	—	—	—	10,4	—
Tartrat de Cs	$C_4H_4O_6Cs_2$	t.c.	—	—	—	17	—
Tartrat de NH_4	$C_4H_4O_6(NH_4)_2$	t.c.	16,0	14,0	8,9	8,8	—
Tartrat de NH_4 și Na	$C_4H_4O_6NH_4Na \cdot 4H_2O$	t.c.	—	—	—	1,55	—
Quercita	$C_6H_{12}O_5$	t.c.	—	4,5	—	3,7...4,6	—
d-Metil-α-glucozidă	$C_7H_{14}O_6$	t.c.	—	—	—	4,4	—
d-Camfor	$C_{10}H_{16}O$	20	1,755	0,826	0,689	0,65	—
Zaharoză	$C_{12}H_{22}O_{11}$	20	—	—	—	1,672 ...5,343	—
Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$	t.c.	—	—	—	25,0	—
Benziliden-camfor	$C_{17}H_{20}O$	t.c.	20,2	10,0	8,6	8,18	—
Diacetil-fenolftaleină	$C_{24}H_{18}O_6$	t.c.	—	—	—	19,8	17,1
Carbonat de guanidină	$(CH_5N_3)_2 \cdot H_2CO_3$	t.c.	—	—	—	14,6	12,6
Sulfat de etilendiamină	$C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$	t.c.	—	—	—	15,5	—
Asparagină	$C_4H_8O_3N_2 \cdot H_2O$	t.c.	9,7	7,2	6,2	5,9	—
Sulfat de hidrocinconină	$(C_{19}H_{24}ON_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 11H_2O$	t.c.	—	—	—	12,8	—
Succinat de apocinconină	$(C_{19}H_{22}ON_2)_2C_4H_6O_4 \cdot 6H_2O$	t.c.	—	—	—	3,5	—
Coridină	$C_{20}H_{23}O_4N$	t.c.	—	—	—	13,2	10,5
Sulfat de strichnină	$C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$	t.c.	—	—	—	12,08	—

Scanned with OKEN Scanner

VIII-5-c. Rotaţii specifice, $[\alpha]_\lambda^t$, ale soluţiilor unor compuşi organici, la diverse lungimii de undă λ

Exprimarea concentraţiilor :
p = grame substanţă în 100 g soluţie
c = grame substanţă în 100 cm³ soluţie
$q = 100 - p$

Substanţă disolvată	Disolvant	Concentraţie	t °C	λ în Å	$[\alpha]_\lambda^t$
d-Arabinoză	H_2O	—	20	5893	—105,0
l-Ascorbic, acid	H_2O	$c = 3,0$	19	5893	24
— Ca	H_2O	$c = 0,3$	19	5893	91
— Na	H_2O	—	18	5780	116
— Na	NaOH, 2*N*	—	18	5780	161
l-Asparagic, acid	HCl, 1,91 %	$c = 1$	25	5893	22,6
l-Asparagină	HCl 7/10*N*	$c = 7,8$	25	5893	26,1
d-Borneol	Alcool etilic	$p = 2,736$	25	5893	25,8
d-Borneol	Alcool etilic	$p = 35,07$	25	5893	26,4
d-Bornilen	Alcool etilic	$c = 5,01$	24	5461	25,75
d-Bornilen	Alcool etilic	$c = 5,01$	24	6716	15,11
Bromcamfor-sulfonat de K	H_2O	—	—	5893	72,1
Brucină	Alcool etilic	$p = 5,4$	—	5893	—85
d-Camfor	Ciclohexan	$c = 1,836$	20	5780	57,2
Camfor-*p*-sulfonic, acid	H_2O	$c = 0,05...11,8$	20	5893	23,9
Camfor-*p*-sulfonat de Na	H_2O	$c = 2$	20	5461	94,9
Chinidină	Alcool	$c = 1$	—	5893	233,6
Chinină	H_2O, pH = 4,6...6,5	$c = 0,25...3$	20	4358	—426
		$c = 0,25...3$	20	5461	—212
		$c = 0,25...3$	20	5780	—180
Cinconidină	Alcool etilic 97 %-vol	$p = 1$	—	5893	—111,0
Cinconină	Cloroform	$p = 0,6$	—	5893	209,6
Clorcamfor-sulfonic, acid	H_2O	—	—	5893	49,6
d-Clorsuccinic, acid	H_2O	$c = 6,66$	20	5893	20,27
l-Cocaină	Alcool etilic 50 %	—	—	5893	—35,4
Codeină	Alcool etilic	$p = 5$	—	5893	—135,8
Codein-sulfonic, acid	H_2O	$p = 3$	—	5893	—190,1
Colesterină	Eter	$c = 7,94$	20	5893	—31,59
Coniină	Cloroform	$p = 4$	—	5893	8,0
Dimetilascorbic, acid	H_2O	$c = 1,5$	18	5780	27
β-Fenilglucosazonă	H_2O	$c = 2,5$	16	5461	1,50
β-Fenilglucosazonă	H_2O	$c = 2,5$	16	5893	1,26
d-Fenilsuccinat de metil	Ciclohexan	$c = 2,2...8,4$	19	4358	345,6
		$c = 2,2...8,4$	19	5461	193,4
		$c = 2,2...8,4$	19	5780	167,9
d-Fenilsuccinic, acid	Acetonă	$c = 0,6...4$	20	4358	370,5
		$c = 0,6...4$	20	5461	205,9
		$c = 0,6...4$	20	5780	179,8

Scanned with OKEN Scanner

VIII-5-c (continuare)

Substanţă disolvată	Disolvant	Concentraţie	t °C	λ în Å	$[\alpha]^t_\lambda$
d-Fenilsuccinic, acid	Alcool etilic	$c = 0{,}2...4$	20	4358	312,9
		$c = 0{,}2...4$	20	5461	174,6
		$c = 0{,}2...4$	20	5780	152,9
d-Fructoză	H_2O	—	25	5461	—105,30
Hidrastină	Alcool etilic 50 %	$p = 0{,}2$	—	5893	115
d-Lactic, acid	H_2O	$p = 10{,}5$	—	5893	3,8
Lactoză	H_2O	$c = 5$	20	5893	52,4
l-Malic, acid	sl̦ie. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ în H_2O (36,4 %)	$c = 28{,}1$	22	5461	20,1
Maltoză	H_2O	$c = 9{,}804$	25	5461	153,75
Mandelic, acid	H_2O	$p = 2{,}01$	—	5893	155,5
d-Manoză	HCl, 2,5 %;	$c = 1{,}270$	10	5893	3,7
	rotaţie la echilibru	$c = 1{,}154$	10	5893	54,6
Mentenă	Alcool etilic	$c = 5$	24	5461	142,5
		$c = 5$	24	5780	125,6
		$c = 5$	24	6716	91,28
Mentil-amină	Alcool etilic	$p = 11{,}3$	—	5893	—31,9
Mentol	Alcool etilic	$p = 9{,}6$	—	5893	—50,6
Metilen-camfor	Alcool etilic	—	—	5893	127
α-Metil-glucozidă	H_2O	$c = 16{,}104$	20	5893	158,2
Narcotină	Cloroform	$p = 2{,}6$	—	5893	± 200,0
Nicotină	Alcool etilic	$c = 21{,}2$	20	5893	—30,0
α-Pinen (1 vol.)	Alcool etilic (11 vol.)	1 : 11 vol.	17	4358	—1,087
		1 : 11 vol.	17	5461	—0,645
		1 : 11 vol.	17	5893	—0,543
Rafinoză	H_2O	$c = 10{,}014$	20	5461	144,95
		$c = 10{,}014$	20	5893	123,23
Santonină	Alcool etilic	$c = 1{,}78$	20	5893	—161,0
Strichnină	Alcool etilic	$p = 0{,}9$	—	5893	—128
Tartrat de etil	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ topită	$c = 2{,}31$	20	4358	—63,49
		$c = 2{,}31$	20	5780	—31,20
Tartrat acid de Na	H_2O	—	t.c.	4358	37,5
		—	20	5780	22,5
d-Tartric, acid	H_2O	$c = 28{,}286$	15	4358	10,6
		$c = 28{,}286$	15	5780	12,1
		$c = 28{,}286$	15	5893	11,7
Xiloză (rotaţie la echilibru)	H_2O	$c = 4{,}083$	13	5893	17,6
	HCl, 25 %	$c = 0{,}986$	9	5893	27,4
	HCl, 42 %	$c = 0{,}991$	9	5893	96,6
Zaharoză	H_2O	$c = 26$	20	4358	128,49
		$c = 26$	20	5461	78,16
		$c = 26$	20	5893	66,45
		$c = 26$	20	6716	50,51
Zahăr invertit	H_2O	$c = 9...35$	20	5461	—21,5

Scanned with OKEN Scanner

VIII-5-d. Ecuații empirice pentru rotațiile specifice, $[\alpha]^t_\lambda$, și concentrațiile soluțiilor unor compuși organici

Exprimarea concentrațiilor :
p = grame substanță în 100 g soluție
c = grame substanță în 100 cm³ soluție
$q = 100 - p$.

Substanță disolvată	Disolvant	Concentrație	Ecuație pentru $[\alpha]^t_\lambda$
d-Borneol	Benzen	$p = 22{,}855$	$[\alpha]^{20}_\lambda = \frac{9{,}7866}{\lambda^2 - 0{,}07442} - \frac{3{,}2862}{\lambda^2}$ (pentru $\lambda = 0{,}43...0{,}671\ \mu$)
d-Camfor.	Alcool etilic	$q = 45...91$	$[\alpha]^{20}_D = 54{,}38 - 0{,}1614\ q + 0{,}0003690\ q^2$
Camforchinonă	Benzen	$p = 15{,}069$	$[\alpha]^{20}_\lambda = \frac{-13{,}170}{\lambda^2 - 0{,}22352}$ (pentru $\lambda = 0{,}546...0{,}671\ \mu$)
Cinconidină	Alcool etilic, 97 %-vol.	$c = 1...5$	$[\alpha]^{15}_D = -107{,}5 + 0{,}297\ c$
l-Cocaină	Cloroform	$q = 74...91$	$[\alpha]^{20}_D = -15{,}83 - 0{,}005848\ q$
Cocaină-clorhidrat . . .	Alcool etilic ($d^{20} = 0{,}9353$)	$c = 6...25$	$[\alpha]^{20}_D = -67{,}98 + 0{,}1583\ c$
Conchinină	Alcool etilic, 97 %-vol.	$c = 1...3$	$[\alpha]^{15}_D = 269{,}6 - 3{,}903\ c$
Conchinină-clorhidrat·H_2O	Alcool etilic, 97 %-vol.	$c = 2...5$	$[\alpha]^{15}_D = 212 - 2{,}562\ c$
d-Fructoză	H_2O (10...90 °C)	$p = 5...40$	$[\alpha]^t_D = -(103{,}6 + 0{,}134\ p) + (0{,}59 + 0{,}0003\ p)\ t$
d-Fructoză	H_2O (0...40 °C)	$c = 4...40$	$[\alpha]^t_D = -100{,}3 - 0{,}108\ c + 0{,}56\ t$
d-Galactoză	H_2O (10...30 °C)	$p = 4...36$	$[\alpha]^t_D = 83{,}88 + 0{,}0785\ p - 0{,}209\ t$
d-Glucoză	H_2O	$p = 1...18$	$[\alpha]^{20}_D = 52{,}50 + 0{,}01880\ p + 0{,}0005168\ p^2$
l-Malic, acid.	H_2O	$q = 29...92$	$[\alpha]^{20}_D = 5{,}891 - 0{,}08959\ q$
— sare de Na	H_2O	$q = 34...95$	$[\alpha]^{20}_D = 15{,}202 - 0{,}3322\ q + 0{,}0008184\ q^2$
Maltoză	H_2O (15...35 °C)	$p = 4...35$	$[\alpha]^t_D = 140{,}4 - 0{,}01837\ p - 0{,}095\ t$

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă disolvată	Disolvant	Concentraţie	Ecuaţie pentru $[\alpha]_\lambda^t$
Mandelic, acid	H_2O	$q = 91...98$	$[\alpha]_D^{20} = -212{,}5 + 0{,}5777\ q$
Morfină-clorhidrat·$3H_2O$	H_2O	$c = 1...4$	$[\alpha]_D^{15} = -100{,}67 + 1{,}14\ c$
Morfină-sulfat·$5H_2O$ . . .	H_2O	$c = 1...4$	$[\alpha]_D^{15} = -100{,}47 + 0{,}96\ c$
Nicotină-acetat . . . . . (v. şi pag. 1946)	H_2O	$q = 36...96$	$[\alpha]_D^{20} = 49{,}68 - 0{,}6189\ q + 0{,}002542\ q^2$
d-Tartrat de etil.	1,2-Dibrometan	$c = 25$	$[\alpha]_\lambda^{20} = \frac{18{,}08}{\lambda^2 - 0{,}030} - \frac{19{,}335}{\lambda^2 - 0{,}061}$ (pentru $\lambda = 0{,}41...0{,}68\ \mu$)
d-Tartrat de metil	Acetonă	$c = 25$	$[\alpha]_\lambda^{20} = \frac{27{,}425}{\lambda^2 - 0{,}030} - \frac{24{,}000}{\lambda^2 - 0{,}054}$ (pentru $\lambda = 0{,}41...0{,}68\ \mu$)
d-Tartrat de K	H_2O	$p = 0{,}6...9$	$[\alpha]_D^{20} = 27{,}03 + 0{,}1453\ p$
d-Tartrat de K	H_2O	$p = 9....55$	$[\alpha]_D^{20} = 27{,}62 + 0{,}1064\ p - 0{,}00108\ p^2$
d Tartrat de Na	H_2O	$p = 6{,}8...19$	$[\alpha]_D^{20} = 31{,}42 - 0{,}06766\ p$
d-Tartrat de Na şi K . .	H_2O	—	$[\alpha]_D^{20} = 29{,}75 - 0{,}0078\ c$
d-Tartric, acid	H_2O	$p = 0{,}2...1{,}1$	$[\alpha]_D^{20} = 17{,}20 - 1{,}735\ p$
d-Tartric, acid	H_2O	$p = 1{,}2...4{,}7$	$[\alpha]_D^{20} = 15{,}61 - 0{,}315\ p$
d Tartric, acid.	H_2O	$p = 4{,}7...18$	$[\alpha]_D^{20} = 14{,}83 - 0{,}149\ p$
Zaharoză . . . . . (v. şi pag. 1946)	H_2O	$c = 10...26$	$[\alpha]_\lambda^{20} = \frac{21{,}648}{\lambda^2 - 0{,}0213}$ (pentru $\lambda = 0{,}302...0{,}547\ \mu$)
Zahăr invertit	H_2O	$c = 9...35$	$[\alpha]_D^{20} = -19{,}7 - 0{,}36\ c$
Zahăr invertit	H_2O	$p = 9...68$	$[\alpha]_D^{20} = -19{,}447 - 0{,}06068\ p + 0{,}000221\ p^2$

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele VIII-5. Rotaţia optică. *1.* Se numesc *optic active* substanţele care, atunci când sunt străbătute de lumină polarizată, rotesc planul de polarizaţie. Rotaţia se numeşte *dreaptă* sau *pozitivă* atunci când are loc, din punctul de vedere al observatorului, în sensul acelor ceasornicului, şi *stângă* sau *negativă*, când are sensul invers. Substanţele care rotesc spre dreapta se numesc *dextrogire*, cele care rotesc spre stânga, *levogire*, folosindu-se pentru cele dintâi notaţiile *d-* sau (+), pentru cele din urmă *l-* sau (—) înaintea numelui sau formulei. Notaţiile d- sau l- (tipărite roman, nu cursiv !) (în unele ţări D- sau L-), însoţind numirile unor substanţe optic active, nu se referă la rotaţia efectivă a substanţei, ci indică identitatea configuraţiei sterice cu a unei substanţe de referinţă, adică apartenenţa la una din cele două *serii sterice*.

2. Rotaţia optică, arătată de un solid sau de un lichid optic activ, cu o anumită structură asimetrică, depinde de grosimea stratului străbătut de lumină, de lungimea de undă a acesteia şi de temperatură. Rotaţia optică a unei soluţii mai depinde de concentraţia substanţei active şi de natura mediului disolvant inactiv. Rotaţia optică variază, în unele cazuri, cu pH-ul soluţiei. Timpul trecut dela prepararea soluţiei până în momentul măsurării rotaţiei optice, joacă uneori un rol important. Principalele cauze care determină o variaţie a rotaţiei optice în timp sunt racemizarea şi mutarotaţia.

Din aceste motive este necesar ca, odată cu rezultatele oricărei măsurători, să se arate exact condiţiile experimentale şi este bine ca anumite condiţii să fie standardizate.

Pentru determinarea rotaţiei optice se folosesc *polarimetre* (v. tratatele de specialitate).

Se utilizează curent, pentru măsurarea rotaţiei optice dubletul sodiului (linia D, 5890, 5896 Å), ca lungime de undă standard pentru vizibil. Preferabilă este linia verde unitară a mercurului (5461 Å), întrebuinţată din ce în ce mai mult, în timpul din urmă.

Rotaţia optică se determină, deobicei, la 20 °C. Cum puterea rotatorie, în funcţie de temperatură, variază dela substanţă la substanţă, nu este posibil să se reducă prin calcul valorile aflate la alte temperaturi, decât numai dacă se cunoaşte, prin determinări experimentale, funcţiunea de temperatură a substanţei respective.

La substanţele solide (cristale) se numeşte *putere rotatorie*, unghiul (în grade de arc) care apare după străbaterea unui strat de grosime de 1 mm. Pentru lichide (atât pure cât şi soluţii) grosimea standardizată a stratului este de 10 cm. Cum rotaţia este proporţională cu grosimea stratului, se poate utiliza în practică orice grosime de strat, calculându-se apoi rezultatul pentru grosimea standardizată.

3. In cazul lichidelor pure, acelaşi strat de lichid conţine, din cauza dilataţiei, cu atât mai puţină substanţă, cu cât temperatura este mai înaltă. Pentru a elimina acest efect se ţine seamă de densitatea substanţei, definindu-se o mărime nouă, *rotaţia specifică :*

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}, \qquad (1)$$

în care l este lungimea stratului, în decimetri, d este densitatea substanţei, iar α este unghiul citit la polarimetru. Pentru a compara puterile rotatorii ale mai multor substanţe, se foloseşte deobicei, o altă mărime, *rotaţia moleculară :*

$$[\alpha_m] = \frac{[\alpha]M}{100} = \frac{\alpha M}{100\ ld}, \qquad (2)$$

în care M este greutatea moleculară.

După cum se vede, mărimea $[\alpha]$ este de zece ori mai mare, iar mărimea $[\alpha_m]$ de zece ori mai mică decât mărimile (neuzuale) la care s'ar ajunge prin aplicarea raţio-

Scanned with OKEN Scanner

nală a sistemului CGS. Procedeul acesta inconsecvent (introdus de Biot pe la începutul secolului trecut) se explică prin dorinţa de a obţine valori numerice de o ordine de mărime comodă.

In cazul soluţiilor este necesar să se ţină seamă de concentraţie. Rotaţia specifică a unei soluţii se defineşte, în concordanţă cu cele de mai sus, ca rotaţia arătată de un gram de substanţă optic activă într'un centimetru cub de soluţie. Dacă se notează prin c numărul de grame de substanţă în 100 cm³ de soluţie, atunci :

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{100\alpha}{lc}. \tag{3}$$

Temperatura, în °C, se notează printr'un indice superscris, iar lungimea de undă a luminii întrebuinţate, printr'un indice subscris. In exemplele următoare s'a considerat temperatura de 20 °C şi linia D a sodiului.

Dacă se exprimă concentraţia în procente (adică p grame de substanţă, în 100 grame de soluţie), iar d este densitatea soluţiei la temperatura considerată, atunci :

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{lpd}, \tag{4}$$

fiindcă $pd = c$. [Pentru un lichid pur $p = 100$, iar ecuaţia (4) devine identică ecuaţiei (1)].

Dacă, în sfârşit, este cunoscută concentraţia molară, C, a substanţei (C moli de substanţă de greutate moleculară M, la un litru de soluţie), atunci :

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1000\alpha}{lCM}. \tag{5}$$

4. Spre deosebire de rotaţia specifică sau moleculară a solidelor sau a lichidelor pure, rotaţia specifică sau moleculară a soluţiilor nu este o constantă adevărată. Regula proporţionalităţii dintre puterea rotatorie şi concentraţie este (aproximativ) valabilă numai la concentraţii foarte mici. O valoare unică a unei rotaţii specifice sau moleculare, calculată după una dintre ecuaţiile (3)...(5), nu este deci semnificativă decât numai dacă se indică şi concentraţia.

S'au încercat diverse procedee pentru a se obţine date cu semnificaţie mai generală. Astfel, mulţi autori extrapolează rotaţia pentru concentraţii de 100%. Această metodă este aplicabilă însă numai dacă se dispune de un număr suficient de măsurători la concentraţii mari, care însă de multe ori nu pot fi atinse din cauza limitelor de solubilitate.

Mai raţional este procedeul invers : extrapolarea la diluţie infinită. Dacă se pune problema de a utiliza puterea rotatorie pentru determinarea concentraţiei, cum este de exemplu cazul în zaharometrie, este necesar să se stabilească o funcţie empirică, corespunzătoare curbei experimentale.

Curbele reprezentând variaţia rotaţiei optice cu concentraţia nu au, în general, maxime sau minime ; deaceea o ecuaţie cu trei termeni, de tipul celor următoare, este satisfăcătoare :

$$[\alpha] = A + Bc + Cc^2 \quad \text{sau} \tag{6}$$

$$[\alpha] = A' + B'q + C'q^2 \tag{7}$$

In ecuaţia (7), q reprezintă concentraţia mediului inactiv, în procente din greutatea totală (deci : $q = 100 - p$), iar A (A'), B (B') şi C (C') sunt constante empirice, cal-

culate din date experimentale (pentru procedeul de calcul, într'un caz similar, v. notele la tabelele VI-12, pag. 1624). Din cele de mai sus este evident că A trebue să reprezinte rotaţia specifică la diluţie infinită, iar A' rotaţia specifică a substanţei pure. In realitate, această prevedere din urmă a teoriei nu se verifică experimental.

Cu toate acestea, folosirea ecuaţiilor de tipul (6) sau (7) este de mare utilitate practică. Alegând constante $A\,(A')$, $B\,(B')$ şi $C\,(C')$ adecuate, se obţine în limitele de concentraţii alese, concordanţă foarte bună între rotaţiile specifice calculate şi cele determinate experimental, după cum se vede din alăturata tabelă:

Variaţia rotaţiei specifice a soluţiei de zaharoză în apă, în funcţie de concentraţie

Concentraţia apei q	$[\alpha]_D^{20}$	
	Experimental	Calculat
35,022	+65,620°	+65,619°
60,022	66,272°	66,242°
83,007	66,448°	66,506°
95,002	66,609°	66,526°

Ecuaţia empirică (de tipul ecuaţiei 7) ce a servit la întocmirea acestei tabele este:

$$[\alpha]_D^{20} = 64{,}165 + 0{,}051596\,q - 0{,}0002805\,q^2. \qquad (8)$$

O particularitate a acestui mod de exprimare este aceea că un număr mare de ecuaţii, cu constante diferite, pot satisface un interval larg al aceleiaşi curbe. Astfel, pentru soluţia de zaharoză în apă, este riguros valabilă şi următoarea ecuaţie (de tipul ecuaţiei 6), folosită ca ecuaţie standard în zaharometrie (valabilă pentru valori c între 0 şi 65):

$$[\alpha]_D^{20} = 66{,}462 + 0{,}00087\,c - 0{,}000235\,c^2. \qquad (9)$$

In unele cazuri, relaţia dintre $[\alpha]$ şi concentraţie este aproape liniară; un al treilea termen, în ecuaţiile de tipul (6) şi (7) devine astfel inutil. Ca exemplu fie menţionată ecuaţia pentru soluţiile de nicotină în alcool:

$$[\alpha]_D^{20} = -160{,}83 + 0{,}2224\,q. \qquad (10)$$

In tabela VIII-5-d sunt redate toate ecuaţiile empirice ale variaţiilor rotaţiilor specifice cu concentraţia, care au putut fi găsite. Ecuaţiile sunt firește valabile, întocmai ca şi determinările individuale de rotaţii specifice pe care se bazează, numai pentru disolvantul în care s'a făcut determinarea experimentală.

VIII-6. SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ

VIII-6-a. Susceptibilităţi specifice, χ, ale unor substanţe dia- şi paramagnetice

VIII-6-a_1. Elemente

Substanţă	°C	$\chi\ 10^6$	Substanţă	°C	$\chi\ 10^6$
Ag	—259	—0,19	Cr	+18	+3,7
	+16	—0,188		+1100	+4,2
Al	+18	+0,65	Cs, solid	+15	+0,23
	+1000	+0,5	lichid	+28	+0,20
Ar	—183	—4,96	Cu	+15	—0,66
	+20	—4,82	Dy	+18	+627,7
As	18...200	—0,30	Er	+18	+266,2
Au	—259	—0,132	Eu	+20	+200
	+16	—0,139	Ga	—	—0,225
B	—183	—0,63	Gd	+145	+411
	+20	—0,62	Ge	+20	—0,114
Ba	+20	+0,147	H_2	—183	—1,99
	+400	+0,415		+20	—2,002
Be	+15	+0,79	He	—183	—0,48
Bi, policristalin		—1,34		+20	—0,477
⊥ axa principală	—188	—2,04	Hg	18...250	—0,19
⊥ axa principală	+17	—1,49	Ho	21	+417
∥ axa principală	—188	—1,295		242	+200
∥ axa principală	+17	—1,08	In	+18	—0,1
Br_2	+20	—0,41	Ir	+25	+0,133
C, grafit	—259	—4,7		+350	+0,159
	+16	—3,0	J_2	—259	—0,313
⊥ axa hexagonală	—	—2,1		+16	—0,336
∥ axa hexagonală	—	—18,1	K	t.c.	+0,53
Ca	—	+1,10	La	—	+0,81
Cd	—259	—0,326	Li	16	+0,50
	+16	—0,183	Mg	—259	+1,13
Ce	—	+15,35		+16	+0,49
Cl_2	+15	—0,59	γ-Mn	+20	+7,53
			β-Mn	+810	+6,01

Scanned with OKEN Scanner

VIII-c-a_3 (continuare)

Substanță	°C	$\chi \cdot 10^6$	Substanță	°C	$\chi \cdot 10^6$
terț-Butilic, alcool	20,8	—0,764	Difenil	t.c.	—0,677
n-Butiric, acid	t.c.	—0,632	Difenilamină	t.c.	—0,634
iso-Butiric, acid	t.c.	—0,646	1,2-Diiodetan	t.c.	—0,381
Cacodilic, acid	t.c.	—0,579	Dimetilic, eter	t.c.	—0,716
Camfor	t.c.	—0,68	Dodecilic, alcool	20,7	—0,785
Camforic, acid	t.c.	—0,746	Elaidic, acid	—	—0,73
Cetilic, alcool	17,5	—0,757	Ester acetil-acetic	t.c.	—0,576
Chinolină	t.c.	—0,662	Etan (gaz)	20	—0,732
Chinonă	t.c.	—0,382	Etil-benzen	20	—0,750
Cian	t.c.	—0,415	Etilenă (gaz)	t.c.	—0,43
Cianic, acid	t.c.	—0,490	Etilic, alcool	20	—0,732
Cianură de fenil	t.c.	—0,651	Eugenol, *iso*-Eugenol	t.c.	—0,622
Ciclohexan	20	—0,810	Fenetol	t.c.	—0,692
Ciclohexenă	t.c.	—0,711	Fenil-hidrazină	t.c.	—0,654
p-Cimen	20	—0,766	Fenol	t.c.	—0,648
Cloracetonă	t.c.	—0,550	Fluorbenzen	t.c.	—0,608
Cloral	t.c.	—0,459	Formaldehidă	t.c.	—0,62
Clorbenzen	20	—0,644	Formamidă	t.c.	—0,486
o-Clorfenol	—	—0,520	Formiat de etil	16	—0,579
p-Clorfenol	—	—0,510	Formiat de metil	t.c.	—0,518
Clorfumaric, acid	—	—0,447	Formic, acid	20	—0,426
Clormaleic, acid	—	—0,449	Ftalic, acid	t.c.	—0,446
Cloroform	—	—0,61	Fumaric, acid	t.c.	—0,426
Clorură de benzil	20	—0,678	Furfurol	t.c.	—0,492
Clorură de metil	t.c.	—0,633	Glicerină	t.c.	—0,538
o-Cresol	17,7	—0,680	Glicol	t.c.	—0,624
m-Cresol	21,9	—0,669	Hexaclorbenzen	t.c.	—0,518
p-Cresol	18,0	—0,660	Hexan	20,8	—0,864
Crisen	t.c.	—0,648	Iodbenzen	20	—0,475
Decan	t.c.	—0,876	Iodoform	t.c.	—0,471
1,2-Dibrometan	t.c.	—0,422	Iodură de etil	t.c.	—0,679
1,1-Dicloretan	t.c.	—0,580	Iodură de metil	t.c.	—0,403
1,2-Dicloretan	t.c.	—0,602	Maleic, acid	—	—0,43
Dietilamină	t.c.	—0,835	Mesitilenă	20	—0,682
Dietilic, eter	20	—0,93	Metan	—	—0,76

Substanță	°C	$\chi \cdot 10^6$	Substanță	°C	$\chi \cdot 10^6$
Metilamină	t.c.	—0,870	Piridină	20	—0,623
Metil-etil-cetonă	—	—0,651	Propan	—	—0,92
Metil-fumaric, acid	—	—0,438	Propilic, alcool	20	—0,754
Metilic, alcool	19,8	—0,674	*iso*-Propilic, alcool	20	—0,788
Metil-maleic, acid	—	—0,445	Propionic, acid	t.c.	—0,587
Metil-succinic, acid	—	—0,436	Resorcină	t.c.	—0,617
Naftalină	t.c.	—0,717	Stilben	t.c.	—0,666
Naftol	t.c.	—0,673	Succinic, acid	t.c.	—0,461
Nitrobenzen	20,8	—0,509	Terpineol	t.c.	—0,725
Nitroetan	t.c.	—0,472	Tetrabrometilenă	t.c.	—0,334
o-Nitrotoluen	18,3	—0,524	Tetrabromură de carbon	t.c.	—0,293
m-Nitrotoluen	18,5	—0,528	Tetracloretilenă	t.c.	—0,508
p-Nitrotoluen	61	—0,517	Tetraclorură de carbon	t.c.	—0,429
Nitrozobenzen	t.c.	—0,514	Toluen	20	—0,730
Octan	t.c.	—0,872	*o*-Toluidină	t.c.	—0,701
Octilic, alcool	20	—0,776	Trietil-fosfină	t.c.	—0,762
Oleic, acid	t.c.	—0,742	1,3,5-Trinitrobenzen	t.c.	—0,352
Paraldehidă	t.c.	—0,652	Uree	t.c.	—0,560
n-Pentan	—	—0,114	*o*-Xilen	—10	—0,662
Piperidină	t.c.	—0,755	*m*-Xilen	t.c.	—0,743

VIII-6-b. Susceptibilități atomice

VIII-6-b_1. Constante atomice pentru calculul aditiv al susceptibilității diamagnetice χ_M

Simbol	$\chi \cdot 10^6$	Simbol	$\chi \cdot 10^6$	Simbol	$\chi \cdot 10^6$
H	—2,93	N, alifatic	—5,57	K	—18,5
F	—11,5	aromatic	—4,61	Mg	—10
Cl	—20,1	monoamidă	—1,54	Ca	—16
Br	—30,6	diamidă, imidă	—2,11	Al	—13
J	—45	P	—26,3	Ag	—31
O′ legat la 1 atom de H	—4,61	As	—43	Zn	—13,5
O″ legat la 1 atom de C	+1,73	Sb(III)	—74	Hg(II)	—33
O″ grupă carboxil	—3,36	C	—6,00	Tl(I)	—40
S	—15,0	Li	—4,2	Pb(II)	—46
Se	—23	Na	—9,2	Bi	—192
Te	—37				

Scanned with OKEN Scanner

VIII-6-b_2. Corecţiuni (incremente) pentru unele structuri speciale apărând în molecule organice

Simbol	$\chi \cdot 10^6$	Simbol	$\chi \cdot 10^6$
C făcând parte dintr'un inel aromatic	−0,24	Corecţie pentru inel în ciclohexan	+3,0
C făcând parte din două inele aromatice	−3,1	C tert. în poziţia α, γ, δ, ε *)	−1,29
C făcând parte din trei inele aromatice	−4,0	C quatern. în poziţia α, γ, δ, ε *)	−1,54
C = C în compuşi alifatici	+5,5	C tert şi quatern. în poziţia β*)	−0,48
C = C − C = C	+10,6	C — Cl (alifatic)	+3,1
C ≡ C	+0,8	C — Br (alifatic)	+4,1
$CH_2 = CH - CH_2 -$	+4,5	C — J (alifatic)	+4,1
Corecţie pentru inel în ciclopropan	+7,2	$C\langle^{Cl}_{Cl}$ (alifatic)	+1,4
Corecţie pentru inel în ciclobutan	+7,2	Cl — C — C — Cl (alifatic)	+4,3
Corecţie pentru inel în ciclopentan	+7,2	Br — C — C — Br (alifatic)	+6,2
		C = NR	+8,2
		N = O	+1,7
		N = N	+1,8

*) Faţă de grupa funcţională.

VIII-6-c. Susceptibilitatea moleculară, χ, în unităţi CGS pentru un radical liber cu un electron neîmperechiat

Temperatura experienţei °K	Temperatura experienţei °C	$\chi \cdot 10^6$	Temperatura experienţei °K	Temperatura experienţei °C	$\chi \cdot 10^6$
304	31	1223	283	10	1315
300	27	1240	273	0	1362
296	23	1257	223	−50	1670
292	19	1275	173	−100	2160
288	15	1290			

VIII-6-d. Puncte Curie pentru diferite metale şi aliaje

Substanţă	Punct Curie °C	Substanţă	Punct Curie °C
Cobalt	1075	Be-ferită	190
Disprosiu	−123	Ca-ferită	170
Erbiu	−233	Cu-ferită	~450
Europiu	−258	Li-ferită	−70
Fer	768	Na-ferită	−70
Gadoliniu	16	Mn-ferită	~450
Nichel	360	Pb-ferită	~330
Terbiu	68	Sn-ferită	325
Tuliu	−263	Sr-ferită	420
Ba-ferită	435		

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele VIII-6. Susceptibilitatea magnetică. *Susceptibilitatea magnetică*, $\varkappa$, se raportează la unitatea de volum a substanţei şi se defineşte prin ecuaţia:

$$\varkappa = \frac{I}{H},$$

în care H este intensitatea câmpului magnetic, iar I este intensitatea magnetizării.

Dacă se notează cu B inducţia magnetică şi cu μ permeabilitatea magnetică (pentru dimensiunile acestor mărimi, v. secţiunea X), atunci:

$$B = H + 4\pi I \text{ iar } \mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi\varkappa.$$

Susceptibilitatea specifică sau *susceptibilitatea de masă*, χ, se defineşte prin:

$$\chi = \frac{\varkappa}{d},$$

în care d este densitatea substanţei. Susceptibilitatea specifică este deci susceptibilitatea unui gram de substanţă.

Susceptibilitatea vidului se consideră egală cu zero. Determinările făcute în aer se raportează la vid. Susceptibilitatea de volum a aerului, la temperatura camerei, este $\varkappa = +0{,}0294 \cdot 10^{-6}$ unităţi CGS. Susceptibilitatea apei este $\varkappa = -0{,}720 \cdot 10^{-6}$. Diferenţa, pentru cazul etalonării aparatelor cu apă, în aer, este de $0{,}749 \cdot 10^{-6}$.

Orice substanţă se încadrează într'una din următoarele trei clase: *a. Substanţe paramagnetice* (aşezate în partea neomogenă a unui câmp magnetic, sunt atrase înspre regiunea de intensitate mai mare a câmpului); *b. Substanţe diamagnetice* (în aceleaşi condiţii sunt deplasate înspre regiunea de intensitate mică a câmpului). Substanţele de ambele tipuri, plasate în regiunea omogenă a câmpului magnetic, nu suferă nicio influenţă; *c. Substanţe feromagnetice* (plasate în regiunea omogenă a câmpului, sunt atrase înspre unul din polii magnetului).

Susceptibilităţile substanţelor feromagnetice au valori mai mari decât unitatea, ale substanţelor diamagnetice şi paramagnetice au valori mult mai mici ($10^{-3}...10^{-5}$), negative în primul caz, pozitive în al doilea.

Susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură; cea paramagnetică este invers proporţională cu temperatura absolută (legea lui Curie):

$$\chi_{para} = C/T.$$

Magnetizarea substanţelor feromagnetice descreşte la încălzire şi încetează brusc la o anumită temperatură, numită punct de transformare magnetic sau punct Curie (v. tabela VIII-6-d).

Se numeşte *susceptibilitate moleculară* χ_M produsul dintre susceptibilitatea specifică şi greutatea moleculară a substanţei:

$$\chi_M = \chi \cdot M.$$

Sunt paramagnetice combinaţiile conţinând atomi ai elementelor tranziţionale (de exemplu Fe, Co, Ni) şi moleculele cu număr impar de electroni (radicali liberi). Din moleculele cu număr par de electroni numai extrem de puţine sunt paramagnetice (printre acestea exemplul cel mai cunoscut este molecula de oxigen, O_2). Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei. In consecinţă, susceptibilitatea moleculară a unei substanţe paramagnetice este suma unui termen negativ, independent de temperatură şi al unui termen pozitiv, variind cu temperatura în modul indicat mai sus. Cum acesta din urmă are întotdeauna o valoare numerică mai mare, efectul global este pozitiv. Susceptibilitatea moleculară a unei substanţe paramagnetice poate deci fi redată prin expresia:

$$\chi_M = -\chi_{diam} + \frac{NM_m^2}{3kT} = -\chi_{diam} + \frac{C}{T},$$

în care C este constanta lui Curie a substanţei, N este numărul lui Avogadro, k este constanta lui Boltzmann (v. vol. I, pag. 9), T este temperatura absolută, iar M_m este *momentul magnetic* permanent al substanţei respective. Această mărime din urmă este caracteristică pentru moleculele paramagnetice, indicând prezenţa unui electron necompensat. După cum se vede din cele de mai sus,

$$C = \frac{NM_m^2}{3k}.$$

Pentru a determina momentul magnetic, M_m, al unei substanţe se măsoară χ_M la două temperaturi T_1 şi T_2. Se calculează apoi χ_{diam} din incremente atomice pe calea indicată mai jos. Diferenţa acestor valori dă χ_{para} la cele două temperaturi, din care se calculează C.

Momentul magnetic, M_m, se măsoară deobicei în unităţi numite magnetoni Bohr, cu dimensia :

$$\frac{eh}{4\pi m},$$

în care e şi m sunt sarcina şi masa electronului, iar h este constanta lui Planck.

Momentul magnetic al electronului impar, dintr'un atom, dintr'o moleculă sau dintr'un ion, este rezultanta contribuţiei unui moment magnetic de spin, cu un moment orbital (când acesta există). Momentul de spin al unui electron are mărimea $\sqrt{3} = 1{,}73$ magnetoni Bohr. Rezultanta momentelor de spin a n electroni neîmperechiaţi are valoarea :

$$M_n = \sqrt{n\,(n+2)} \text{ magnetoni Bhor.}$$

Dacă momentul orbital este zero sau dacă mărimea sa poate fi calculată, atunci momentul rezultant al sistemului poate fi dedus direct cu ajutorul formulei de mai sus.

Calculând invers, cu ajutorul legii lui Curie, susceptibilitatea moleculară a unei molecule cu un singur electron neîmperechiat, se obţin valorile din tabela VIII-6-c, pentru diverse temperaturi. Experienţa verifică exact aceste prevederi ale teoriei. Pentru un radical liber complet disociat, cum este tri-*p*-bifenililmetilul $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C$, valoarea găsită experimental este $\chi_M = 1200 \cdot 10^{-6}$. Diferenţa faţă de valoarea teoretică (1257 la 23 °C) se datoreşte contribuţiei diamagnetice a atomilor d n moleculă. Dacă susceptibilitatea moleculară paramagnetică, a unui compus bănuit a fi un radical liber este mai mică decât valoarea teoretică de mai sus, atunci raportul dintre valoarea experimentală şi cea teoretică este egal cu raportul dintre concentraţia radicalului liber şi a dimerului său. Din acest raport se poate uşor calcula gradul de disociere al dimerului.

Susceptibilitatea diamagnetică este suma efectelor produse de toţi atomii care compun molecula sau ionul. Contribuţia diferiţilor atomi este (aproximativ) aceeaşi, independent de ceilalţi atomi care compun molecula sau ionul. Cunoscând deci susceptibilităţile atomice (tabela VIII-6-b_1), se poate calcula susceptibilitatea diamagnetică moleculară, prin simplă însumare, aducându-se însă anumite corecţii (tabela VIII-6-b_2) pentru unele tipuri de legături, cum sunt legăturile multiple (procedeu similar cu cel folosit la calculul refracţiei moleculare, tabelele VIII-4).

Exemplu de calcul pentru fenil-hidrazină : $C_6H_5NH \cdot NH_2$:

6C =	— 36,0
8H =	— 23,44
1N alifatic =	— 5,57
1N aromatic =	— 4,61
Corecţie pentru 6C aromatici =	— 1,44
χ_M =	$-71{,}06 \cdot 10^{-6}$.

Valoarea găsită experimental este $\chi_M = -70{,}75 \cdot 10^{-6}$.

SECȚIUNEA IX

DIVERSE DATE TEHNICE ȘI PRACTICE

Cuprins

IX-1. Combustibili solizi 1959
IX-1-a. Clasificarea petrografică a cărbunilor 1959
IX-1-b. Clasificarea și compoziția combustibililor solizi 1960
IX-1-c. Combustibili solizi. Conținut în cenușă, apă și volatile . . . 1960
IX-1-d. Clasificarea și compoziția medie a cocsurilor 1961

IX-2. Combustili lichizi 1962
IX-2-a. Combustibili lichizi. Densitate. Compoziție elementară. Putere calorifică 1962
IX-2-b. Puterea calorifică a unor combustibili lichizi 1963

IX-3. Combustibili gazoși 1964
IX-3-a. Combustibili gazoși. Clasificare. Caracterizare 1964
IX-3-b. Proprietățile principalelor componente din gazele naturale . . 1967
IX-3-c. Gaze industriale. Proprietăți 1968
IX-3-d. Tabele pentru calculul densității medii a amestecurilor de gaze, din rezultatul analizei 1972
IX-3-e. Volumul unui gaz în funcție de temperatură și de conținutul în vapori de apă 1980
IX-3-f. Tabele pentru calculul puterii calorifice superioare a gazelor, din rezultatul analizei 1982
IX-3-g. Tabele pentru calculul puterii calorifice inferioare a gazelor, din rezultatul analizei 1985

IX-4. Condiții de aprindere și ardere ale combustibililor 1991
IX-4-a. Temperaturi de aprindere ale combustibililor solizi (cu exces de aer) 1991
IX-4-b. Temperaturi de aprindere ale unor gaze, lichide și solide, în aer sau în oxigen uscat, la presiunea atmosferică 1991
IX-4-c. Limite de aprindere ale unor gaze industriale în amestec cu aer, la presiunea atmosferică 1992
IX-4-d. Limite de aprindere ale unor gaze și vapori în amestec cu aer . . 1993
IX-4-e. Limite de aprindere ale unor gaze în amestec cu oxigen . . . 1994
IX-4-f. Concentrația maximă admisibilă de oxigen, sub care nu se mai produce aprinderea, în amestecuri de gaze combustibile cu azot (aer) sau bioxid de carbon 1994

Scanned with OKEN Scanner

IX-4-g. Numere octanice ale hidrocarburilor pure 1994
IX-4-h. Temperatura maximă a flacării, la arderea unor gaze cu aer (valori observate) 1995
IX-4-i. Temperatura maximă a flacării, la arderea unor gaze cu oxigen (valori observate) 1995
IX-4-j. Viteza maximă de propagare a flacării în amestecuri de gaze în aer şi limitele de aprindere în tuburi de 2,5 cm diametru . . 1995
IX-5. Aer necesar pentru ardere completă şi gaze de ardere 1997
IX-5-a. Aer necesar pentru ardere, compoziţia şi volumul gazelor de ardere la substanţe pure 1997
IX-5-b. Calculul aerului necesar pentru ardere şi al volumului gazelor de ardere din puterea calorifică inferioară 1997
IX-5-c. Conţinutul în bioxid de carbon şi volumul mediu de gaze de ardere uscate, la arderea combustibililor solizi, în funcţie de excesul de aer 1998
IX-5-d. Punctul de rouă la combustibilii solizi 1998

IX-6. Coroziunea materialelor de construcţie pentru aparatura chimică 2002
IX-6-a. Alegerea materialelor de construcţie pentru aparatura chimică industrială, în funcţie de coroziune 2002
IX-6-b. Rezistenţa la coroziune a oţelurilor inoxidabile Cr-Ni 2025
IX-6-c. Prescripţii pentru utilizarea instrumentelor, în special a creuzetelor, de platină 2032

IX-7. Băi de încălzire şi lichide purtătoare de căldură 2033
IX-7-a. Lichide pentru băi de încălzire 2033
IX-7-b. Lichide purtătoare de căldură 2033

IX-8. Recipiente de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate 2034
IX-8-a. Conţinutul maxim admisibil al recipientelor de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate 2034
IX-8-b. Presiunea maximă admisibilă în recipientele de oţel pentru gaze comprimate, la 15 °C. 2034
IX-8-c. Presiunea de probă pentru recipiente de gaze 2034
IX-8-d. Conţinutul util al cilindrilor de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate 2035
IX-8-e. Culori uzitate pentru cilindri de oţel 2035
IX-8-f. Filete la recipiente de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate. 2035

IX-9. Sfaturi şi reţete practice de laborator 2035

IX-10. Protecţia muncii. Intoxicaţii în laborator şi în fabrici 2040
IX-10-a. Intoxicaţii prin substanţe chimice 2040
IX-10-b. Acţiunea gazelor şi a vaporilor toxici asupra omului 2062
IX-10-c. Prag de excitaţie, limită de suportabilitate şi produs letal al principalelor gaze toxice şi iritante 2062
IX-10-d. Concentraţiile minime, la care unele substanţe în fază gazoasă pot fi percepute prin miros 2063

Scanned with OKEN Scanner

IX. DIVERSE DATE TEHNICE ŞI PRACTICE

IX-1. COMBUSTIBILI SOLIZI

IX-1-a. Clasificarea petrografică a cărbunilor

Denumire		Caracterizare	Comportare la cocsificare
Cărbune lucios	Vitrit	Spărtură plană, colţuroasă sau concoidală; duritate mică	Cocsifică deobicei bine
Cărbune mat	Clarit	Aspect mat; spărtură neregulată	Facultate de cocsificare redusă
	Durit		
Calităţi intermediare	Semifuzit cu incluziuni de răşină sau spori	Se pot recunoaşte microscopic, ca incluziuni sau încrustaţiuni	Facultate de cocsificare redusă
Cărbune fibros	Fuzit	Consistenţă moale, analoagă cărbunelui de lemn	Nu se modifică la încălzire
Componente minerale	Şisturi bituminoase	> 20 % componente minerale	—
	Steril	Roce	

IX-1-b. Clasificarea și compoziția combustibililor solizi

Combustibil	C %	H %	O %	N %	S %	Volatile %	Putere calorifică kcal/kg
Lemn	48...52	5,8...6,2	43...45	0,05...0,1	—	70...78	4500...4800
Turbă	49...60	5...8	28...45	1...4	0,1...1	45...60	5000...5800
Cărbune brun :							
pământos	65...70	5...8	18...30	0,5...1,5	0,5...3	45...60	6200...6400
lignit	65...70	5...6	25...30	0,5...1,5	0,5...3	35...50	6200...6700
bituminos	73...76	5,5...7	12...18	1...2	0,5...3	40...45	7000...7600
Huilă :							
flambantă	75...80	4,5...5,8	15...20	1...1,5	0,5...1,5	40...55	7600...7800
gaz-flambantă	80...85	5,0...5,8	10...15	1...1,5	0,5...1,5	35...45	7800...8300
de gaz	82...86	5...5,5	8...12	1...1,5	0,5...1,5	30...38	8300...8600
de cocs	85...88	4,5...5,5	6...10	1...1,5	0,5...1,5	18...32	8600...8700
de forjă	87...90	3,5...5,0	4...6	1...1,5	0,5...1,5	12...18	8600...8700
slabă (antracitoasă)	90...94	3...4,5	3...4	1	0,5...1	8...12	8700
Antracit	94...97	1...2,5	1...2	0,5...1	0,5	1...5	8700...8750

IX-1-c. Combustibili solizi. Conținut în cenușă, apă și volatile

Combustibil	Cenușă %	Umiditate %	Volatile fără apă %	Combustibil	Cenușă %	Umiditate %	Volatile (fără apă) %
Lemn proaspăt	0,3	40...50	38...45	Cărbune brun, proaspăt	3...10	45...55	25...28
Lemn uscat la aer	0,5	10...15	72...76	Cărbune brun, uscat la aer	5...10	15...25	42...48
Lemn, bușteni	0,5	10...12	80	Cărbune brun, brichete	5...10	12...18	45...50
Cărbune de lemn	2...3	3...6	12...18	Cărbune brun, praf	5...10	10...12	45...50
Turbă proaspătă	0,2...0,5	84...90	5...8	Semicocs	15...25	5...10	12...15
Turbă presată	0,2...0,5	75...80	10...12	Huilă	5...15	2...6	v. tabel IX-1-b
Turbă uscată la aer	1...5	18...25	45...55	Huilă măruntă, spălată	3...6	8...12	
Cocs de turbă	3...6	4...7	7...10	Cocs de huilă	6...10	0...5	0,5...3

Scanned with OKEN Scanner

IX-1-d. Clasificarea şi compoziţia medie a cocsurilor

Valorile din tabelă sunt raportate la combustibilul uscat

Cocs	C %	H %	O+N %	S %	Cenuşă %
Cocs de cuptoare cu cameră	86...90	0,3...0,4	1,4...1,9	0,5...0,8	6...10
Cocs de retortă	84...88	0,3...0,4	1,4...1,9	0,5...0,8	6...10
Cocs siderurgic	86...90	0,3...0,4	1,4...1,9	0,5...0,8	6...10
Cocs de turnătorie	88...91	0,25...0,35	0,8...1,6	0,5...0,8	6...10
Cocs de turbă	88...91	2,0...2,3	6,5...7,2	0,2...0,3	3...6
Cărbune de lemn, moale	68...72	4,5...5	22...26	—	2...3
Cărbune de lemn, tare	80...82	3,5...4	14...16	—	2...3
Cărbune de bocşă	86...90	2,7...3	7...10	—	2...3
Semicocs de cărbune brun	70...76	3...3,5	8...12	0,5...1,5	10...25
Semicocs de huilă	80...85	2,5...3	5...6	0,5...1,0	6...10
Cocs de temperatură medie	82...88	1...2	2...3	0.5...1.0	6...10

Note la tabelele IX-1. Puterea calorifică a combustibililor solizi. 1. Prin *putere calorifică*, Q, se înţelege cantitatea de căldură, în kilocalorii, care se degajă la arderea completă a unui kilogram, sau în cazul combustibililor gazoşi, a unui metru cub normal (m^3N, v. secţiunea X) din combustibilul respectiv, produsele de ardere fiind readuse la temperatura standard iniţială (20 °C). In cazul substanţelor pure, se vorbeşte, deobicei, de căldura de ardere, ΔH_c, iar aceasta se raportează la un mol (v. secţiunea VI).

Se numeşte *putere calorifică inferioară*, Q_i, cantitatea de căldură definită ca mai sus, pentru cazul când toţi produşii de ardere rămân în stare gazoasă; *puterea calorifică superioară*, Q_s, se defineşte în acelaşi mod, pentru cazul când apa se află în stare lichidă. Căldura de ardere inferioară este deci mai mică decât căldura de ardere superioară, cu căldura de vaporizare a apei prezente. Diferenţa dintre Q_s şi Q_i este deci cu atât mai mare, cu cât combustibilul conţine mai mult hidrogen.

Prin determinare calorimetrică obişnuită se obţine căldura de ardere superioară, apa condensându-se în condiţiile de lucru ale acestei metode. In practica industrială interesează mai ales puterea de ardere inferioară, deoarece gazele de ardere părăsesc focarul sau motorul cu o temperatură superioară punctului de fierbere al apei. Pentru a calcula puterea calorifică inferioară din puterea calorifică superioară determinată experimental, este necesar să se cunoască analiza elementară a combustibilului.

Din cele de mai sus rezultă:

$$Q_i = Q_s - lG, \tag{1}$$

în care l este căldura necesară pentru a transforma un kilogram de apă lichidă de 20 °C în vapori de apă de aceeaşi temperatură (585 kcal/kg; în practică se lucrează cu valoarea 600 kcal/kg). G, în kilograme, reprezintă suma apei conţinută în cărbune (umiditate) şi a apei formată în reacţie. Dacă din analiză rezultă că 100 grame combustibil conţin H_2O grame umiditate şi H grame hidrogen (din care iau naştere 9H grame apă), atunci dintr'un kilogram combustibil se vor forma:

$$G = \frac{1}{100}(H_2O + 9H) \text{ kilograme apă}, \tag{2}$$

iar ecuaţia (1) devine:

$$Q_i = Q_s - 6(H_2O + 9H) \text{ kcal/kg}. \tag{3}$$

2. Din datele analizei elementare a unui combustibil solid se poate calcula aproximativ puterea sa calorifică, după următoarele formule empirice (Dulong):

$$Q_s = 81C + 345(H - O/8) + 25S \text{ kcal/kg}, \tag{4}$$

$$Q_i = 81C + 290(H - O/8) + 25S - 611H_2O \text{ kcal/kg}, \tag{5}$$

în care C, H, O și S sunt procente de carbon, hidrogen, oxigen și sulf găsite la analiza elementară, iar H_2O reprezintă procentele de umiditate în probă.

3. In bomba calorimetrică se determină puterea calorifică (superioară) la volum constant Q_v. In calcule termotehnice interesează mai mult puterea calorifică la presiune constantă, Q_p. Convertirea între Q_v și Q_p se poate face cu ajutorul relației:

$$Q_v - Q_p = nRT = 1{,}986 \cdot n \cdot T, \qquad (6)$$

în care R este constanta gazelor, T este temperatura absolută, iar n este numărul de moli conținuți în plus într'un kilogram de gaze de ardere, față de numărul de moli într'un kilogram de combustibil. Puterile calorifice consemnate în tabele sunt valori Q_p.

Privitor la puterea calorifică a gazelor, v. și notele la tabelele IX-3.

IX-2. COMBUSTIBILI LICHIZI

IX-2-a. Combustibili lichizi. Densitate. Compoziție elementară. Putere calorifică

Combustibil	Densitate	Compoziție elementară		Putere calorifică	
		C %	H %	Q_s kcal/kg	Q_i kcal/kg
Alcool pentru motoare	0,80...0,81	52	13	7140	6440
Benzină pentru aviație	0,70...0,74	84,5...85,5	14,5...15,0	11200...11500	10000...10300
Benzină auto	0,72...0,75	84,5...85,5	14,5...15,0	10800...11500	9800...10500
Benzen pentru motoare	0,86...0,88	90...92	8,2...8,4	10000...10200	9550...9750
Lampant	0,80...0,82	85...86	14...15	10000...10500	9500...10000
Motorină	0,84...0,86	86...87	13...14	10600...10900	10100...10400
Combustibil Diesel . .	0,85...0,88	86...88	12...13	10600...10800	9800...10100
Combustibil Diesel din gudroane de cărbune brun	0,86...0,90	86...88	8...10	10400...10600	9700...9900
Combustibil Diesel din gudroane de huilă .	0,95...0,97	86...88	9...10	9200...9500	8700...9200
Combustibil greu din gudroane de huilă . .	1,04...1,08	88...90	7...8	9300...9500	9000...9300

IX-2-b. Puterea calorifică a unor combustibili lichizi

Combustibil	Q_i		Q_s		Combustibil	Q_i		Q_s	
	kcal/kg	kcal/l la 15°	kcal/kg	kcal/l la 15°		kcal/kg	kcal/l la 15°	kcal/kg	kcal/l la 15°
Acetic, acid .	—	—	3475	—	Păcură neparafinoasă . .	9750...10100		10350...10770	
Acetonă . .	6830	5395	7390	5835	Păcură parafinoasă . . .	9940...10130	—	10600...10800	—
Antracen . . .	—	—	9462	—	*n*-Pentan . . .	10850	6805	11750	7370
Benzen pur . .	9590	8475	10000	8840	*iso*-Pentan . .	—	—	11664	—
Benzen 90% .	9620	8465	10030	8820	Piridină . . .	8073	—	8414	—
Benzen 50% .	9650	8450	10100	8850	**Sulfură de carbon**	—	—	3400	4383
Benzină . . .	10300	7315	11000	7810	Tetralină . .	9750	—	10240	—
Benzoic, acid .	6068	7840	6333	8175	Toluen	9690	8430	10150	8830
Camfor	—	—	9265	9075	Trinitrotoluen	—	—	3600	—
Cloroform . .	—	—	798	—	Ulei brut de cărbune brun .	9800	—	10400	—
m-Cresol . . .	—	—	8290	8620	Ulei de antracen	—		9000	9900
Etilic, alcool .	6400	5055	7100	5610	Ulei de creosot	—		9000	9630
Etilic, alcool 95%-greutate	6015	4750	6740	5325	Ulei de in . .	—	—	9300	8650
Etilic, alcool 90%-greutate	5665	4475	6390	5045	Ulei de măsline	—		9300	8555
Fenantren . . .	—	—	9405	—	Ulei de rapiță			9300	8550
Fenol	7465	7840	7810	8200	Ulei de terebentină	—	—	10850	9440
Glicerină . . .	3850	4850	4320	5440	Ulei din gudron de cărbune brun	9150	—	9580	—
Gudron brut de huilă, fluid . .	—	—	9175	10280	Ulei din gudron de huilă, ușor	—		9530	9900
Gudron de cărbune brun . .	8800	—	9230	—	Ulei din gudron de huilă, greu	—		9350	10180
n-Heptan . . .	10660	7280	11580	7860	Ulei solar (lampant) din gudron de cărbune brun .	10000	—	10650	—
Hexan	10670	7020	11550	7600	Uree	2170	—	2530	—
Lampant . . .	10300	8340	10900	8830	Xilen	9740	8455	10250	8900
Metilic, alcool .	4630	3748	5330	4315					
Motorină . . .	10300	9040	10800	9480					
Naftalină pură (15°)	9300	9080	9640	9415					
Nitroglicerină .	—	—	1630	—					
Octan	10650	7455	11500	8050					

Scanned with OKEN Scanner

IX-3. COMBUSTIBILI GAZOŞI

IX-3-a. Combustibili gazoşi. Clasificare. Caracterizare

Grupă	Obţinere	Clasă	Subclasă	Putere calorifică kcal/m³ N	Caracterizare
Gaze naturale	Extractiv, prin sonde	—	Gaze uscate	7000...9500	Singura hidrocarbură metan; uneori N_2 şi CO_2.
			Gaze umede	7000...15000	Metan, etan, propan, butan, isobutan şi, în cantităţi mai mici, hidrocarburi superioare (gazolină).
Gaze lichefiate	Din gaze naturale umede; din gaze de cracare; din gaze dela fabricarea benzinei sintetice; din gaze de cocserie	—	În majoritate: propan sau butan; fracţiuni C_3 sau C_4 conţinând şi olefine	22000...28000	Se lichefiază la presiuni joase. Servesc drept gaze combustibile pentru scopuri domestice sau drept combustibil pentru autovehicule.
Gaze din combustibili solizi	Degazare	Semi-cocsificare.	Gaze dela semicocsificarea: lemnului, a turbei, a cărbunelui brun, a huilei şi a şisturilor bituminoase	3000...10000	Din combustibilii menţionaţi, prin încălzire, în absenţa aerului, la 500...600°.
		Cocsificare (la temperatură înaltă); „Distilare"	Cărbune brun, mai ales huilă	3500...5500	Din combustibilii menţionaţi, la circa 1000°

Grupă	Obținere	Clasă	Subclasă	Putere calorifică kcal/m³ N	Caracterizare
Gaze din combustibili solizi (continuare)	Gazeificare	cu aer	Gaz de cuptor înalt	700...900	Rezultă dela cuptorul înalt pentru fabricarea fontei. Se compune din CO, CO_2 și N_2.
			Gaz de generator	800...1500	Gazeificarea combustibililor cu aer, deobicei cu introducere de abur
		cu abur	Gaz de apă	2500...2900	Introducere de abur peste cocs incandescent. La intervale regulate, se introduce aer pentru a readuce cărbunele la temperatura de regim, obținându-se simultan un gaz de generator mai sărac.
			Gaz de apă carburat	3000...4500	Se obține fie prin gazeificarea cărbunelui brun sau a huilei cu abur (astfel încât se obține un amestec de gaz de distilare cu gaz de apă), fie prin amestecarea gazului de apă cu un gaz obținut prin injectare de păcură sau gudroane, împreună cu abur într'un „carburator" în care se produce craçarea.
		cu oxigen și abur	Gaz de sinteză	3000...4500	Cocs cu O_2 și abur, obținându-se un amestec cu compoziția: $CO+2H_2$. In absență de abur, se poate obține CO aproape pur (98%). Pentru scăderea temperaturii se amestecă CO_2 în O_2.

Scanned with OKEN Scanner

IX-3-a (continuare)

Grupă	Obținere	Clasă	Subclasă	Putere calorifică kcal/m³ N	Caracterizare
Gaze din combustibili lichizi	Prin acțiunea căldurii	Gaze de rafinărie	Gaze de distilare primară	12000...18000	Metan, etan, mai ales propan și butan, obținute la distilarea directă a benzinei.
			Gaze de cracare	15000...20000	Parafine și olefine inferioare, până la C_4, obținute la cracarea păcurii sau a motorinei, eventual a gudroanelor de cărbuni.
		Gaz de uleiuri	Gaz de piroliză	8000...11000	Prin piroliză de motorină, păcură, sau gudroane de cărbuni, în procedee regenerative sau recuperative, la 700...800°. Conține până la 25% etilenă.
	Prin evaporare	Gaz de carburare	Gaz din benzină și aer	2000...3500	Se obține prin încărcarea aerului, cu vapori de benzină ușoară, la o concentrație mai mare decât limita superioară de explozie.
Alte gaze	—	Acetilena	—	14000	Prin reacția carburii de calciu cu apă; prin descompunerea termică sau în arcul electric, a metanului sau a altor hidrocarburi, în amestec cu hidrogen.
	—	Hidrogen	—	3000	Din gaz de huilă (gaz de cocserie sau gaz de iluminat) în mașina de aer lichid; prin conversiunea oxidului de carbon din gazul de sinteză, cu vapori de apă, în $H_2 + CO_2$, și îndepărtarea acestuia; prin descompunerea termică a hidrocarburilor; prin tratarea fierului la roșu cu abur; prin electroliză.

I-X3-b. Proprietățile principalelor componente din gazele naturale

Proprietăți	Unități	Metan	Etan	Propan	*n*-Butan	*i*-*c*-Butan	*n*-Pentan
Punct de topire	°C	—184	—171	—190	—135	—145	—135
Punct de fierbere	°C	—164	—89,3	—44,5	0,6	—12	36,2
Temperatură critică	°C	—82,5	32,1	96,5	133,7	153,2	197,2
Presiune critică	atm	45,7	48,8	46,5	35,7	36,5	33,0
Densitatea lichidului	kg/l	—	0,378	0,509	0,585	0,565	0,631
Volum specific	l/kg	—	2,64	1,97	1,71	1,77	1,58
Căldură de vaporizare	kcal/kg	—	116	102	92	88	85
Căldură de vaporizare	kcal/l	—	44	52	54	50	54
Densitatea gazului (aer = 1)		0,55	1,04	1,52	2,02	2,02	2,49
Densitate	kg/m³	0,72	1,34	1,97	2,59	2,59	3,22
Volumul specific al gazului	m³/kg	1,38	0,75	0,51	0,39	0,39	0,31
Căldura specifică a gazului	kcal/m³	—	0,361	0,505	0,648	0,651	0,761
Limită de aprindere, inferioară	% gaz	5,0	3,2	2,4	1,9	—	1,4
Limită de aprindere, superioară	% gaz	13,0	12,5	9,5	8,5	—	5,5
Temperatură de aprindere în O_2	°C	—	520	490	—	—	—
Temperatură de aprindere în aer	°C	—	520	—	—	550	—
Temperatura flacării, teoretică	°C	1925	1949	1967	—	1973	—
Temperatura flacării, măsurată	°C	—	1895	1925	1895	1900	—
Aer necesar	m³N/m³N	9,55	16,7	23,9	—	31,1	38,3
Putere calorifică superioară	kcal/m³N	9527	16530	23700	—	30810	37480
Putere calorifică inferioară	kcal/m³N	8562	15080	21800	—	28400	34580
Putere calorifică superioară	kcal/kg	—	12330	12030	—	11850	11660
Putere calorifică inferioară	kcal/kg	—	11130	10940	—	10820	10660

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele IX-3. Date numerice privind combustibilii gazoși. 1. *Densitatea gazelor.* După cum s'a arătat în notele la tabelele VI-12, amestecurile de gaze sunt de tipul soluțiilor ideale. În consecință, densitatea lor se compune aditiv din densitățile componentelor.

Exemplu pentru aplicarea tabelei IX-3-d:

Analiza gazului: *Valori din tabelă*:

CO_2 : 10 %-vol. ; 197,7
O_2 : 10 %-vol. ; 142,9
N_2 : 80 %-vol. (= 2 × 40 %); 1000,4

1341,0 mg/l sau g/m³N

Calculând prin metoda arătată în notele generale la tabelele V-4...V-7 (metodă bazată pe legea gazelor ideale) se obține: 1,3383 g/l (kg/m³N).

2. De multe ori este necesar să se calculeze *densitatea la temperatura t, a unui amestec de gaze saturat cu vapori de apă, cunoscându-se rezultatul analizei* în vol. % *a acestui amestec.*

Pentru aceasta se calculează întâi, cu ajutorul tabelelor IX-3-d, densitatea d_0 a gazului în condiții normale (0 °C; 760 mm Hg), apoi se calculează d^t cu ajutorul formulei:

$$d^t = \frac{273}{(273 + t)\,760}\,[0{,}804\ p + d_0\,(b + P - p)],$$

în care b = presiunea barometrică în mm Hg; P = presiunea gazului în mm Hg (= mm coloană de apă/13,595); p = presiunea vaporilor de apă în mm Hg, la temperatura t (v. tabelele VI-5-e), iar t = temperatura gazului în °C.

Tabela IX-3-e redă volumul, la temperaturi până la 1000°, a unui gaz saturat în prealabil cu vapori de apă la temperatură până la 95°.

3. *Aparatul Bunsen-Schilling*, mult utilizat pentru determinarea densității gazelor industriale, se bazează pe măsurarea timpului de ieșire n (în secunde) a unui anumit volum de gaz saturat cu vapori de apă, printr'un orificiu fin, și a timpului de ieșire n_0 a unui volum egal de aer, deasemenea saturat cu vapori de apă. Se află astfel densitatea relativă a gazului umed, d_u^t, la temperatura t, față de aer umed (= 1) la aceeași temperatură:

$$d_u^t = \frac{n^2}{n_0^2}.$$

Densitatea relativă a gazului uscat, față de aer uscat d^t, se află cu ajutorul formulei:

$$d^t = \frac{d_u^t\,[(b - p)\cdot 1{,}293 + p\cdot 0{,}804] - p\cdot 0{,}804}{(b - p)\cdot 1{,}293},$$

în care b = presiunea barometrică + 15 mm Hg (reprezentând suprapresiunea medie din aparatul Bunsen-Schilling), iar p = presiunea vaporilor de apă, corespunzând temperaturii t arătată de termometrul aparatului; valorile p se găsesc în tabelele VI-5-e.

Exemplu:

$$d_u^t = 0{,}400; \qquad b = 770 + 15 = 785; \qquad t = 21{,}4°.$$

$$d^t = \frac{0{,}4\ [(785 - 19{,}11)\cdot 1{,}293 + (19{,}11\cdot 0{,}804)] - 19{,}11\cdot 0{,}804}{(785 - 19{,}11)\cdot 1{,}293} = 0{,}391.$$

Scanned with OKEN Scanner

4. Puterea calorifică a unui amestec de gaze este o proprietate aditivă a componentelor. Dacă se cunoaşte compoziţia procentuală a unui gaz, se pot extrage, din tabelele IX-3-f şi g, puterile calorifice superioare respectiv inferioare, de exemplu:

Compoziţia gazului în vol.%		*Putere calorifică sup.*
CO_2	4,7	—
CO	39,7	1199
H_2	50,8 (50 + 0,8)	1549
CH_4	0,8	76
N_2	4,0	—
		Q_s = 2824 kcal/m³N

Puterea calorifică superioară a acestui gaz de apă, măsurată experimental, este de 2830 kcal/m³N (v. tabela IX-3-c); eroarea este de circa 0,2%.

IX-4. CONDIŢII DE APRINDERE ŞI ARDERE ALE COMBUSTIBILILOR

IX-4-a. Temperaturi de aprindere ale combustibililor solizi (cu exces de aer)

Combustibil	Temperatură de aprindere °C	Combustibil	Temperatură de aprindere °C
Cărbune brun (praf)	150...170	Cocs metalurgic	600...750
Huilă (praf)	150...220	Cocs de gudron	500...600
Semicocs de cărbune brun	300...400	Grafit	700...850
Semicocs de huilă	350...400	Cărbune de lemn, moale	250...300
Cocs de gaz	450...600	Cărbune de lemn, tare	300...450
Cocs de forjă	550...650	Cărbune de zahăr	300...350

IX-4-b. Temperaturi de aprindere ale unor gaze, lichide şi solide, în aer sau în oxigen uscat, la presiunea atmosferică

Substanţă	Formulă	Temperatură de aprindere	
		în aer °C	în oxigen °C
Hidrogen	H_2	580...590	580...590
Oxid de carbon	CO	644...658	637...658
Metan	CH_4	650...750	556...700
Etan	C_2H_6	520...630	520...630
Propan	C_3H_8	—	490...570
Hexan	C_6H_{14}	487	268
Decan	$C_{10}H_{22}$	463	202
Etilenă	C_2H_4	542...547	500...519
Acetilenă	C_2H_2	406...440	416...440
Benzen	C_6H_6	740	662
Toluen	C_7H_8	810	552
Alcool metilic	CH_4O	—	555
Alcool etilic	C_2H_6O	558	425
Alcool propilic	C_3H_8O	505	445
Alcool *iso*-propilic	C_3H_8O	590	543
Alcool *n*-butilic	$C_4H_{10}O$	450	385
Alcool amilic	$C_5H_{12}O$	409	390

Scanned with OKEN Scanner

IX-4-b (continuare)

Substanţă	Formulă	Temperatură de aprindere în aer °C	Temperatură de aprindere în oxigen °C
Glicerină	$C_3H_8O_3$	500	414
Fenol	C_6H_6O	715	574
Eter etilic	$C_4H_{10}O$	343	178
Acetaldehidă	C_2H_4O	185	140
Benzaldehidă	C_7H_6O	180	168
Acetonă	C_3H_6O	700	568
Zaharoză	$C_{12}H_{22}O_{11}$	385	378
Anilină	C_6H_7N	770	530
Ulei de cilindru	—	417	320
Motorină	—	336	270
Lampant	—	295	270

IX-4-c. Limite de aprindere ale unor gaze industriale în amestec cu aer, la presiunea atmosferică

Gaz	Compoziţia gazului în %-vol.							Limită de aprindere inferioară %-vol. gaz în amestec cu aer	Limită de aprindere superioară %-vol. gaz în amestec cu aer
	CO_2	O_2	C_mH_n	CO	H_2	CH_4	N_2		
Gaz de apă	6,2	0,3	—	39,2	49,0	2,3	3,0	6,9	69,5
Gaz de apă	4,2	0,4	—	40,4	43,0	—	12,0	13,5	68,5
Gaz de apă	—	0,6	—	51	46	—	2,4	10,4	63
Gaz de apă carburat	4,6	0,3	7,3	36,0	37,0	9,6	5,2	6,4	37,7
Gaz de cuptor înalt	8,2	—	—	25,6	4,4	—	61,8	35,8	71,9
Gaz de cuptor înalt	2,8	—	—	30,9	4,6	1,9	59,8	33,2	71,8
Gaz de generator	15,9	0	—	23,7	4,3	0,2	55,9	36	72
Gaz de generator	8,2	0	—	25,6	4,4	0	61,8	35,8	71,9
Gaz de generator	2,8	0	—	30,9	4,6	0	61,7	40,6	76,5
Gaz de generator, teoretic	—	—	—	34,8	—	—	65,2	38,4	76,4
Gaz de generator + H_2O	8,9	—	—	21,1	21,4	0,4	48,2	25,6	67,2
Gaz de generator + H_2O	13,6	—	0,5	27,2	16,5	3,9	36,3	16,8	55,8
Gaz de generator + H_2O, teoretic	—	—	—	41,0	20,4	—	38,6	15,2	72,8
Gaz de huilă	3,2	1,0	4,4	9,0	47,8	27,0	7,6	8,5	25,0
Gaz de huilă	2,2	2,0	4,1	10,7	45,0	24,7	11,3	6,5	36,0
Gaz de huilă	1,9	0,4	3,9	6,3	54,4	31,5	11,6	5,0	28,4
Gaz de huilă	2,4	0,4	2,7	9,7	44,9	28,9	11,0	5,6	30,8
Gaz de huilă cu oxigen	2,0	0,0	3,8	9,0	51,0	30,2	4,0	9,9	73,7
Gaz din ulei	—	—	—	—	—	—	—	3,4	7,8
Gaz din ulei cu oxigen	—	—	—	—	—	—	—	3,4	43,2
Gaz Mond	13,6	—	0,47	18,6	27,1	3,93	36,3	13,7	59,8
Gaz Mond	10,6	—	0,2	14,2	20,6	3,0	51,4	24,1	68,8
Gaz metan în mină de huilă	13,8	2,8	—	4,3	4,9	3,3	70,9	45,1	70,4
Gaz metan în mină de huilă	0,5	17,4	—	0	0	12,6	69,5	40,1	100
Gaz metan în mină de huilă	5,9	1,4	—	1,4	0	22,3	69,0	23,1	37,0
Gaz natural	0	0,1	9,16	—	—	87,4	3,2	4,8	13,46

Scanned with OKEN Scanner

IX-4-d. Limite de aprindere ale unor gaze și vapori în amestec cu aer

(%-vol. din gazul combustibil în aer)

Substanță	Lim. de apr. inf.	Lim. de apr. sup.	Substanță	Lim. de apr. inf.	Lim. de apr. sup.	Substanță	Lim. de apr. inf.	Lim. de apr. sup.
Amoniac	15,5	27,0	Ciclohexan	1,3	8,5	Octan	1,0	—
Hidrogen	4,1	75	Clorură de etil	4	15	Oxid de etilenă	3	80
Hidrogen sulfurat	4,3	45,5	Clorură de metil	8	19	Pentan	1,3	—
Oxid de carbon	12,5	75	1,2-Dicloretan	6,2	16	Pirîdină	1,8	12,4
Oxisulfură de carbon	11,9	28,5	Dicloretilenă	6,2	16	Propan	2,1	9,5
Sulfură de carbon	1,2	50	Dietilic, eter	1,7	40	Propilenă	2,2	11,1
Acetaldehidă	4	57	Dioxan	2	22,5	Propilic, alcool	2,5	—
Acetat de etil	2,2	11,5	Divinilic, eter	1,7	28	Seleniură de etil	2,5	—
Acetat de metil	4	14	Etan	3,0	14	Tetrametil-plumb	1,8	—
Acetic, acid	4,0	—	Etilenă	3,0	33,5	Tetrametil-staniu	1,9	—
Acetilenă	2,3	82	Etilic, alcool	3,5	20	Toluen	1,3	7
Acetonă	2	13	Formiat de etil	3,5	16,5			
Amilenă	1,3	—	Formiat de metil	5	28	*Gaze industriale*:		
Benzen	1,4	9,5	Furfurol	2,1	—	Gaz de apă	6	70
Benzină	1,2	7	Gazolină	1,4	8	Gaz de apă carburat	6	38
Bromură de etil	6,7	11,2	Heptan	1,1	—	Gaz de cuptor înalt	40	65
Bromură de metil	13,5	14,5	Hexan	1,1	—	Gaz de generator	35	75
Butan	1,5	8,5	Metan	5,0	15	Gaz de huilă	5	30
Butilenă	1,7	9,0	Metil-etil-cetonă	2	12	Gaz de luminat	6	35
Butilic, alcool	1,7	—	Metilic, alcool	7	37	Gaz din ulei	3,4	7,8
Cian	6,6	42,6	Nitrit de etil	3,0	50	Gaz natural	4,5	13,5
Cianhidric, acid	5,6	40	Nonan	0,8	—			

Scanned with OKEN Scanner

IX-4-e. Limite de aprindere ale unor gaze în amestec cu oxigen

(%-vol. din gazul combustibil în oxigen)

Gaz	Limită de aprindere		Gaz	Limită de aprindere	
	inferioară	superioară		inferioară	superioară
Hidrogen	4,5	95	Propilenă	2,1	53
Metan	5	60	Eter dietilic	2,1	82
Etan	3,9	50,5	Oxid de carbon	15,5	94
Etilenă	3,0	80	Amoniac	13,5	79
Acetilenă	2,8	93			

IX-4-f. Concentraţia maximă admisibilă de oxigen sub care nu se mai produce aprinderea, în amestecuri de gaze combustibile cu azot (aer) sau bioxid de carbon

Gaz combustibil	Concentraţie maximă de oxigen la diluare cu :		Gaz combustibil	Concentraţie maximă de oxigen la diluare cu :	
	bioxid de carbon	azot		bioxid de carbon	azot
Hidrogen	5,9	5,0	Butan	14,5	12,1
Metan	14,6	12,1	Hexan	14,5	11,9
Etan	13,4	11,0	Oxid de carbon	5,9	5,6
Etilenă	11,7	10,0	Propilenă	14,1	11,9
Propan	14,3	11,4			

IX-4-g. Numere octanice ale hidrocarburilor pure

(Metoda motorului C. F. R.)

Hidrocarbură	Număr octanic	Hidrocarbură	Număr octanic
Parafine :		*Cicloparafine* :	
Metan	circa 125	Ciclohexan	77
Etan	circa 125	Metilciclohexan	82
Propan	circa 125		
n-Butan	91	*Olefine* :	
iso-Butan	99		
n-Pentan	64	1-Butenă	80
iso-Pentan	90	2-Butenă	83
n-Hexan	59	*iso*-Butenă	87
n-Heptan	0		
n-Octan	—0	*Aromatice* :	
iso-Octan	100	Benzen	97
n-Nonan	—28	Toluen	100+
iso-Decan	93	Benzină de cracare	65...75
iso-Dodecan	100	Benzină de polimerizare	81

Scanned with OKEN Scanner

IX-4-h. Temperatura maximă a flacării, la arderea unor gaze cu aer (valori observate)

Gaz combustibil	% gaz în amestec cu aer	Temperatura flacării °C	Gaz combustibil	% gaz în amestec cu aer	Temperatura flacării °C
Hidrogen	31,6	2045	Propan	4,15	1925
Oxid de carbon	20	1650	Etilenă	7,0	1975
	25	1930	Propilenă	4,5	1935
	32	2100	Butilenă	3,4	1930
	45	1850	Acetilenă	9,0	2325
Metan	10	1875	Amoniac	21	1700
Etan	5,8	1895	Gaz de huilă	17,6	1918

IX-4-i. Temperatura maximă a flacării, la arderea unor gaze cu oxigen (valori observate)

Gaz combustibil	% gaz în amestec cu O_2	Temperatura flacării °C	Gaz combustibil	% gaz în amestec cu O_2	Temperatura flacării °C
Hidrogen	73	2525	Acetilenă	33	3005
	78	2660		44	3135
	82	2425		50	2925
Oxid de carbon	60	2905	Gaz de luminat	65	2730
	70	2925	Gaz natural (majoritate		
	80	2805	metan)	45	2930

IX-4-j. Viteza maximă de propagare a flacării în amestecuri de gaze în aer şi limitele de aprindere în tuburi de 2,5 cm diametru

Gaz combustibil	Gaz combustibil în amestecul cu viteza maximă de ardere %-vol	Viteza în amestecul cu viteză maximă de ardere m/s	%-vol. gaz	
			limită superioară	limită inferioară
Hidrogen	38,5	4,85	6,2	71,4
Oxid de carbon	50,0	1,25	16,3	71,2
Metan	9,9	0,67	5,8	13,3
Etan	6,3	0,85	3,3	10,6
Etilenă	7,1	1,43	3,4	14,1
$CO + H_2$ (vol. egale)	44,0	3,14	9,2	71,3
Gaz de huilă	17,0	1,59	7,2	24,3
Gaz de generator	51,0	0,73	24,7	24,0

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele IX-4. Condiţii de aprindere şi ardere ale combustibililor. *1. Temperaturi de aprindere ale combustibililor.* Temperatura de aprindere (punctul de aprindere) este cea mai mică temperatură la care trebue încălzit un combustibil, în prezenţa aerului sau oxigenului, pentru ca oxidaţia să se continue dela sine fără încălzire exterioară.

In cazul combustibililor gazoşi, temperatura de aprindere depinde de natura combustibilului, de concentraţia sa în amestecul cu aer sau oxigen, de presiunea acestui amestec şi de conţinutul său în vapori de apă. Ea mai depinde şi de factori externi şi anume de volumul şi forma vasului şi de influenţa catalitică a pereţilor acestuia. Tabela IX-4-b are inconvenientul de a nu reda toţi aceşti factori, în special concentraţia.

2. Limitele de aprindere. Este ştiut că amestecurile de gaze combustibile cu aer sau oxigen nu pot fi aprinse (indiferent de sistemul de aprindere: încălzire, scânteie sau explosie) dacă gazul din amestec are o concentraţie mai mică decât o anumită *limită inferioară* sau mai mare decât o *limită superioară*. Asemenea limite sunt indicate în tabelele IX-4-d...f.

In cazul unui amestec de gaze combustibile, limita de aprindere inferioară, L, se poate calcula cu ajutorul formulei:

$$L = \frac{100}{p_1/N_1 + p_2/N_2 + p_3/N_3 + \ldots},$$

în care p_1, p_2, p_3... sunt concentraţiile diverselor gaze din amestec ($p_1+p_2+p_3+\ldots = 100$), iar N_1, N_2, N_3... sunt limitele inferioare de aprindere, toate în % volume. Formula se poate aplica şi pentru calculul limitei superioare de explosie, dar cu rezultate mai puţin bune.

3. Temperatura flacării. Pentru calculul multor instalaţii industriale este important să se cunoască temperatura flacării folosite pentru încălzire. In tabela IX-4-h sunt redate temperaturile maxime observate experimental la arderea diferitelor gaze. Cum aceste determinări experimentale sunt relativ greu de făcut, se obişnueşte să se folosească, în calcule, aşa numita *temperatură teoretică a flacării* (t_t). Aceasta se calculează cu ajutorul ecuaţiei:

$$t_t = \frac{\text{Căldură de combustie} + \text{Căldura sensibilă în combustibil} + \text{Căldura sensibilă în aer}}{(\text{Cantitatea totală a gazelor de ardere}) \times (\text{Căldura lor specifică medie})}.$$

Cei trei termeni ai numărătorului şi căldura specifică a gazelor de ardere se pot calcula pe baza tabelelor din secţiunea VI şi a notelor acestor tabele. Cantitatea gazelor de ardere se poate deasemenea evalua după tabelele IX-5, dacă este cunoscută compoziţia combustibilului.

Temperatura teoretică a flacării astfel aflată nu ţine seama de disocierea produselor de ardere, un proces care consumă căldură. Temperatura reală a flacării este deci mai mică decât cea calculată. Până la temperaturi de circa 1700 °C, diferenţele sunt neglijabile. Peste această temperatură este necesar să se facă unele corecţii ale temperaturii teoretice, bazată pe calculul echilibrelor chimice de disociere termică a bioxidului de carbon şi a vaporilor de apă.

4. Viteza de propagare a flacării variază cu natura gazului, cu concentraţia sa în amestecul explosiv şi cu forma recipientului în care se află amestecul explosiv. Ea atinge o valoare maximă la o anumită compoziţie a amestecului (tabela IX-4-j).

Este interesant faptul că flacăra nu se mai propagă, dacă diametrul interior al tubului este sub o anumită limită. Această limită este, pentru amestecurile de metan şi aer, de 3,6 mm, pentru amestecurile de gaz de cărbune şi aer, de 2 mm, iar pentru amestecurile de hidrogen şi aer, de 0,9 mm.

Scanned with OKEN Scanner

IX-5. AER NECESAR PENTRU ARDERE COMPLETĂ ȘI GAZE DE ARDERE

IX-5-a. Aer necesar pentru ardere, compoziția și volumul gazelor de ardere la substanțe pure

Cantitatea	Reacția de ardere	Necesar		Gaze de ardere				
		O_2 m³N	Aer m³N	Vol. total m³N	N_2 m³N	CO_2 m³N	H_2O m³N	SO_2 m³N
1 kg	$C + 0{,}5O_2 = CO$	0,933	4,466	5,600	3,533	—	—	—
1 kg	$C + O_2 = CO_2$	1,867	8,932	8,932	7,065	1,867	—	—
1 kg	$S + O_2 = SO_2$	0,700	3,349	3,349	2,649	—	—	0,700
1 kg	$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O$	5,562	26,561	32,124	20,999	—	11,125	—
1 m³N	$CO + 0{,}5O_2 = CO_2$	0,50	2,392	2,892	1,892	1,00	—	—
1 m³N	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	2,00	9,568	10,568	7,568	1,00	2,00	—
1 m³N	$C_2H_2 + 2{,}5O_2 = 2CO_2 + H_2O$	2,50	11,960	12,460	9,460	2,00	1,00	—
1 m³N	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	3,00	14,352	15,352	11,352	2,00	2,00	—
1 m³N	$C_2H_6 + 3{,}5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$	3,50	16,744	18,244	13,244	2,00	3,00	—
1 m³N	$C_3H_6 + 4{,}5O_2 = 3CO_2 + 3H_2O$	4,50	21,528	23,028	17,028	3,00	3,00	—
1 m³N	$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$	5,00	23,920	25,920	18,920	3,00	4,00	—
1 m³N	$C_4H_8 + 6O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$	6,00	28,704	30,704	22,704	4,00	4,00	—
1 m³N	$C_4H_{10} + 6{,}5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$	6,50	31,096	33,596	24,596	4,00	5,00	—
1 m³N	$C_6H_6 + 7{,}5O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$	7,50	45,880	37,380	28,380	6,00	3,00	—
1 m³N	$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O$	0,50	2,392	2,892	1,892	—	1,00	—
1 m³N	$H_2S + 1{,}5O_2 = SO_2 + H_2O$	1,50	7,176	7,676	5,676	—	1,00	1,00

IX-5-b. Calculul aerului necesar pentru ardere și al volumului gazelor de ardere din puterea calorifică inferioară

Combustibil	Aer necesar pentru ardere	Volumul gazelor de ardere
Combustibil solid	$1{,}01\frac{Q_i}{1000} + 0{,}5$ m³N/kg	$0{,}89\frac{Q_i}{1000} + 1{,}65$ m³N/kg
Ulei	$0{,}85\frac{Q_i}{1000} + 2{,}0$ m³N/kg	$1{,}11\frac{Q_i}{1000}$ m³ N/kg
Gaz sărac (Q_i <3000 kcal/m³N)	$0{,}875\frac{Q_i}{1000}$ m³N/m³N	$0{,}725\frac{Q_i}{1000} + 1{,}0$ m³N/m³N
Gaz bogat (Q_i >3000 kcal/ m³N)	$1{,}09\frac{Q_i}{1000} - 0{,}25$ m³ N/m³N	$1{,}14\frac{Q_i}{1000} + 0{,}25$ m³N/m³N

Scanned with OKEN Scanner

IX-5-c. Conținutul în bioxid de carbon și volumul mediu de gaze de ardere uscate, la arderea combustibililor solizi, în funcție de excesul de aer

(Valori raportate la combustibilul curat)

Combustibil		Exces de aer, α										
		1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
Cocs	CO_2 %	20,7	17,2	14,8	12,9	11,5	10,4	9,4	8,6	8,0	7,4	6,9
	V m³N/kg	8,73	10,48	12,23	13,98	15,73	17,48	19,23	20,98	22,72	24,47	26,22
Huilă gaz-flambantă	CO_2 %	18,5	15,4	13,2	11,5	10,2	9,2	8,4	7,7	7,1	6,6	6,1
	V m³N/kg	8,39	10,12	11,80	13,57	15,30	17,03	18,76	20,49	22,21	23,94	25,67
Cărbune de cocs	CO_2 %	18,6	15,5	13,3	11,7	10,4	9,3	8,5	7,8	7,2	6,7	6,2
	V m³N/kg	8,71	10,50	12,29	14,08	15,87	17,66	19,45	21,24	23,03	24,82	26,61
Cărbune de forjă	CO_2 %	18,8	15,7	13,4	11,7	10,4	9,4	8,6	7,9	7,3	6,7	6,3
	V m³N/kg	8,84	10,60	12,46	14,27	16,09	17,90	19,71	21,52	23,34	25,15	26,96
Antracit	CO_2 %	19,1	15,9	13,6	11,9	10,6	9,6	8,7	8,0	7,4	6,8	6,4
	V m³N/kg	8,89	10,70	12,52	14,33	16,14	17,96	19,77	21,58	23,40	25,21	27,02

IX-5-d. Punctul de rouă la combustibilii solizi

Combustibil	Punctul de rouă al aerului °C	Punctul de rouă al gazelor de ardere, în °C, la ardere cu: aer necesar teoretic	exces de aer 50 %	exces de aer 100 %
Lemn	15	58	51	47
Turbă	15	56	50	46
Cărbune brun cu 60 % H_2O	16	67	60	55
Cărbune brun cu 50 % H_2O	16	62	55	50
Cărbune brun cu 40 % H_2O	16	58	50	45
Cărbune brun cu 30 % H_2O	16	54	46	41
Cărbune brun cu 20 % H_2O	16	50	42	37
Cărbune brun cu 15 % H_2O	16	48	40	35
Huilă gaz-flambantă	15	43	37	33

Combustibil	Punctul de rouă al aerului °C	Punctul de rouă al gazelor de ardere, în °C, la ardere cu: aer necesar teoretic	exces de aer 50 %	exces de aer 100 %
Huilă gaz-flambantă	uscat	38	33	27
Huilă grasă	15	42	36	31
Huilă grasă	uscat	37	30	25
Cărbune de forjă	15	39	34	30
Cărbune de forjă	uscat	35	28	23
Antracit	15	38	32	29
Antracit	uscat	32	25	20
Cocs metalurgic	15	19	17	17
Cocs metalurgic	uscat	—2	—8	—12

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele IX-5. Ardere. Gaze de ardere. 1. Pentru arderea oricărui combustibil, este necesară o anumită cantitate de aer, care se poate calcula din compoziţia combustibilului, adică din rezultatul analizei chimice. Totodată se poate afla, prin calcul, volumul şi compoziţia gazelor de ardere. Vom reda principiul acestui calcul:

$$12 \text{ kg C} + 32 \text{ kg } O_2 = 44 \text{ kg } CO_2,$$
$$1 \text{ kg C} + 2{,}667 \text{ kg } O_2 = 3{,}677 \text{ kg } CO_2,$$
$$1 \text{ kg } O_2 = \frac{22{,}4}{32{,}00} = 0{,}7 \text{ m}^3\text{N},$$
$$2{,}667 \text{ kg } O_2 = 1{,}867 \text{ m}^3\text{N}.$$

Deci, pentru a arde 1 kg carbon curat, sunt necesari 1,867 metri cubi normali de oxigen (v. definiţia mărimii m^3N în secţiunea X).

Compoziţia aerului fiind: 20,9 %-vol. oxigen şi 79,1 %-vol. azot, la 1 m^3N de oxigen corespunde un volum de:

$$\frac{79{,}1}{20{,}9} = 3{,}784 \text{ m}^3\text{N azot},$$

iar 1 m^3N de oxigen este conţinut în:

$$3{,}784 + 1 = 4{,}784 \text{ m}^3\text{N de aer}.$$

Deci, pentru a arde 1 kg C, sunt necesari:

$$(4{,}784)(1{,}867) = 8{,}932 \text{ m}^3\text{N de aer}.$$

Cum arderea carbonului are loc fără variaţie de volum, volumul bioxidului de carbon, rezultat din arderea unui kg de carbon pur, este de 1,867 m^3N. Volumul gazelor de ardere rezultate prin arderea unui kg de carbon va fi egal cu al aerului consumat, adică 8,932 m^3N. Acest gaz conţine:

$$8{,}932 - 1{,}867 = 7{,}065 \text{ m}^3\text{N de azot}.$$

In modul acesta sunt calculate valorile din tabela IX-5-a, pentru carbon şi pentru celelalte elemente combustibile, hidrogen şi sulf, care apar în combustibilii curenţi. Tabela mai conţine, calculate după acelaşi principiu, şi volumele aerului necesar pentru ardere şi al gazelor de ardere pentru componentele principale ale combustibililor gazoşi. Datele acestea din urmă sunt raportate la 1 m^3N de combustibil gazos.

Pentru calculul volumului de aer necesar şi al volumului şi compoziţiei gazelor de ardere este suficient să se cunoască volumul de oxigen necesar pentru fiecare element sau component, date care se găsesc în tabela IX-5-a.

In acest calcul trebue să se mai ţină seamă de faptele următoare: azotul, conţinut în combustibil în formă combinată, trece în gazele de ardere în formă elementară şi anume 28 kg azot legat dau 22,4 m^3N de azot gaz, sau 1 kg azot legat dă 0,8 m^3N azot gaz.

Deasemenea apa din combustibil (umiditatea) apare ca vapori de apă în gazele de ardere, fiindcă aceştia au o temperatură mai mare de 100°.

Se admite, în sfârşit, că tot oxigenul conţinut în combustibil este legat de hidrogen şi trece în gazele de ardere sub formă de apă. Deci, pentru formarea acestei cantităţi de apă, nu este necesar oxigen din aer. Această presupunere este plauzibilă, fiindcă toţi combustibilii, chiar cei de vârstă geologică mică bogaţi în oxigen, cum sunt turba şi lignitul, conţin o cantitate de hidrogen mult mai mare decât cea necesară pentru legarea oxigenului prezent. Deci, trebue să se distingă, în calcul, între hidrogenul aşa numit „disponibil", care la ardere se combină cu oxigen din aer, şi diferenţa până la hidrogenul total, care se combină cu oxigenul din combustibil.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul 1. Să se calculeze: *a.* aerul necesar teoretic pentru ardere; *b.* volumul şi compoziţia gazelor de ardere, în %-vol., pentru cazul unui cărbune brun cu următoarea analiză:

cenuşă	6,5 %	oxigen	15,5 %
umiditate	18,6 %	sulf combustibil	1,4 %
carbon	50,6 %	azot	1,2 %
hidrogen	6,2 %		

Bază de calcul: 100 kg cărbune.

Hidrogen disponibil: $6{,}2 - \frac{15{,}5}{8} = 6{,}2 - 1{,}9 = 4{,}3\,\%$.

a. Aerul necesar pentru ardere. Se calculează întâi oxigenul necesar, cu ajutorul tabelei IX-5-a:

pentru arderea carbonului	:	(50,6) (1,867) = 94,47
pentru arderea hidrogenului	:	(4,3) (5,562) = 23,92
pentru arderea sulfului	:	(1,4) (0,7) = 1,00
		O_2 necesar = 119,39 m³N

Acestei cantităţi de O_2 corespund:

(119,39) (3,784) = 452,37 m³N de azot.

Aer necesar:

119,39 + 452,37 = 571,76 m³N aer.

b. Volumul şi compoziţia gazelor de ardere:

		volum m³N	%
vol. de CO_2	: (50,6) (1,867)	= 94,47	14,74
vol. de H_2O (ardere)	: (6,2) (11,125)	= 68,97	10,76
vol. de H_2O (umiditate)	: (18,6) (22,4/18)	= 23,14	3,61
vol. de SO_2	: (1,4) (0,7)	= 1,00	0,15
vol. de N_2 (din cărbune)	: (1,2) (0,8)	= 1,00	0,15
vol. de N_2 (din aer)	:	= 452,37	70,59
		640,95 m³N	100,00

Exemplu de calcul 2. Să se calculeze aerul necesar teoretic pentru ardere şi compoziţia gazelor de ardere pentru un gaz de cocserie cu următoarea compoziţie:

CO_2	2,5 %-vol.	CO	5,6 %-vol.
C_2H_4	1,7 „	H_2	52,3 „
C_6H_6	0,4 „	CH_4	24,8 „
O_2	0,2 „	N_2	12,5 „

Bază de calcul: 100 m³N de gaz

Oxigenul necesar:

pentru a arde C_2H_4	: (1,7) (3,0)	= 5,1
pentru a arde C_6H_6	: (0,4) (7,5)	= 3,0
pentru a arde CO	: (5,6) (0,5)	= 2,8
pentru a arde H_2	: (52,3) (0,5)	= 26,1
pentru a arde CH_4	: (24,8) (2,0)	= 49,6
		86,6
oxigen conţinut în gaz		−0,2
		O_2 necesar = 86,4 m³N

Azotul corespunzător:

(86,4) (3,784) = 326,9 m³N.

Aerul necesar :

$$326,9 + 86,4 = 413,3 \text{ m}^3\text{N}$$

Volumul şi compoziţia gazelor :

CO_2 din gaz	:		= 2,5 m³N
CO_2 din C_2H_4	:	(1,7) (2,0)	= 3,4
CO_2 din C_6H_6	:	(0,4) (6,0)	= 2,4
CO_2 din CO	:	(5,6) (1,0)	= 5,6
CO_2 din CH_4	:	(24,8) (1,0)	= 24,8
			CO_2 : 38,7 m³N
H_2O din H_2	:	(52,3) (1,0)	= 52,3
H_2O din C_2H_2	:	(1,7) (2,0)	= 3,4
H_2O din C_6H_6	:	(0,4) (3,0)	= 1,2
H_2O din CH_4	:	(24,8) (2,0)	= 49,6
			H_2O (vapori) : 106,5 m³N
N_2 din gaz	:		12,5
N_2 din aer	:		329,9
			N_2 : 342,4 m³N

Volumul total şi compoziţia gazelor de ardere :

		Volum m³N	*% gaze umede*	*% gaze uscate*
CO_2	:	38,7	7,9	10,2
N_2	:	342,4	70,2	89,8
Volumul gazelor uscate	:	381,1		100,0 %-vol.
H_2O	:	106,5	21,9	
Volum total	:	487,6	100,0 %-vol.	

2. Dacă nu este cunoscută analiza combustibilului dar se poate determina puterea sa calorifică inferioară, atunci se poate calcula *aproximativ* volumul aerului necesar pentru ardere şi volumul total al gazelor de ardere, folosind formulele din tabela IX-5-b.

3. *Excesul de aer.* Pentru ca arderea să fie completă trebue să se lucreze cu un exces de aer, α, definit astfel :

$$\alpha = \frac{A}{A_0},$$

în care A_0 este volumul aerului necesar teoretic pentru ardere, iar A este volumul aerului folosit efectiv în ardere, ambele în m³N.

Excesul de aer, α, poate fi calculat dacă se cunoaşte : volumul teoretic al gazelor de ardere uscate, V_0, şi conţinutul în CO_2 al acestor gaze b_0 în %-vol., ambele calculate în modul arătat mai sus, precum şi conţinutul în CO_2 al gazului de ardere real, uscat, b_1, determinat experimental. Din aceste date rezultă :

$$\alpha = 1 + \left(\frac{b_0}{b_1} - 1\right)\frac{V_0}{A_0}.$$

Cunoscându-se α, se poate calcula volumul total real al gazelor de ardere (umede) V_u, în m³N, cu ajutorul formulei :

$$V_u = V_{0u} + (\alpha - 1)\,A_0 \text{ sau } V_u = V_{0u} + (A - A_0),$$

în care V_{0u} este volumul total teoretic al gazelor de ardere, deasemenea în m³N.

Pentru a afla volumul real V_{ut} ocupat de gazele de ardere la temperatura t (şi presiunea de 1 atm), se poate utiliza formula :

$$V_{ut} = V_u \frac{273+t}{273} \text{ m}^3.$$

In tabela IX-5-c sunt indicate volumele V ale gazelor de ardere rezultate din diverşi combustibili solizi, arşi cu diferite excese de aer. Date similare pentru combustibilii gazoşi se găsesc în tabela IX-3-c.

4. *Punctul de rouă al gazelor de ardere.* Pentru a calcula punctul de rouă, se calculează întâi presiunea parţială, p, în mm Hg, a vaporilor de apă din gazele de ardere, pornindu-se dela conţinutul în vapori de apă, în vol. %, din gazele de ardere reale. Acesta se poate calcula dacă se cunoaşte excesul de aer, α.

Aşa, de exemplu, pentru gazul de ardere din exemplul de calcul 2 de mai sus, dacă se admite $\alpha = 2{,}0$:

$$V_u = 487{,}6 + (2 - 1)\ 413{,}3 = 909{,}9 \text{ m}^3\text{N}.$$

Conţinutul în vapori de apă, în gazele de ardere reale, în condiţii normale va fi :

$$(106{,}5/909{,}9)\ 100 = 11{,}5 \text{ \%-vol.}$$

Presiunea parţială, p, va fi :

$$(11{,}5)\ (760)/100 = 87{,}4 \text{ mm Hg.}$$

In cazul că presiunea atmosferică este diferită de 760 mm Hg, se introduce în formulă valoarea citită la barometru.

IX-6. COROZIUNEA MATERIALELOR DE CONSTRUCŢIE PENTRU APARATURA CHIMICĂ

IX-6-a. Alegerea materialelor de construcţie pentru aparatură chimică industrială, în funcţie de coroziune

In acest capitol se indică materialele care pot fi utilizate, iar în unele cazuri şi cele neutilizabile, pentru construcţia aparatelor în industria chimică, ţinând seamă de natura agentului de corodare.

Pentru compoziţia aliajelor trecute în aceste tabele, cu numirile lor uzuale, v. vol. I, tabela II-4-a.

Agenţii corosivi s'au grupat astfel :

A. Substanţe anorganice

		pag.
I.	Apă, aburi	2004
II.	Gaze	2005
III.	Acizi şi halogeni	2005
IV.	Săruri acide	2010
V.	Baze	2012
VI.	Săruri neutre	2014
VII.	Agenţi oxidanţi neutri	2016
VIII.	Metale topite şi alte elemente	2017
IX.	Diverse	2018

B. Substanţe organice

		pag.
I.	Gaze	2019
II.	Hidrocarburi	2019
III.	Alcooli, fenoli, aldehide, cetone, esteri, eteri	2019
IV.	Acizi, anhidride, cloruri acide	2021
V.	Nitroderivaţi	2023
VI.	Amine	2024
VII.	Derivaţi halogenaţi	2024
VIII.	Diverse	2025

Scanned with OKEN Scanner

Pentru utilizarea mai uşoară a acestui capitol v. următorul index alfabetic :

	pag.
Acetaldehidă	2020
Acetat de aluminiu	2011
Acetilenă	2019
Acetonă	2020
Acid acetic	2021
Acid arsenic	2010
Acid azotic	2007
Acid benzen-sulfonic	2023
Acid benzoic	2023
Acid cianhidric	2010
Acid citric	2022
Acid clorhidric	2006
Acid clorsulfonic	2009
Acid cromic	2010
Acid fluorhidric	2006
Acid formic	2021
Acid fosforic	2009
Acid galic	2023
Acid lactic	2022
Acid mono- şi tricloracetic	2022
Acid oxalic	2022
Acid salicilic	2023
Acid sulfuric	2007
Acid sulfuric fumans	2008
Acid sulfuros	2008
Acid tanic	2023
Acid tartric	2022
Acizi superiori (anhidri)	2022
Alamă	2018
Alcool etilic	2020
Alcool metilic	2019
Alcooli superiori	2020
Aldehide aromatice	2020
Aluminiu	2017
Amestec nitrant	2008
Amoniac	2012
Anhidridă acetică	2023
Anhidridă sulfurică gazoasă	2008
Anilină	2024
Antimoniu	2017
Apă	2004
Apă oxigenată	2016
Arsen	2017
Azot	2005
Azotat de argint	2016
Benzen	2019
Bicarbonaţi alcalini	2010
Bicromaţi	2017
Bioxid de carbon	2005
Bismut	2017

	pag.
Bisulfaţi alcalini	2010
Bisulfit de calciu	2011
Bisulfiţi alcalini	2010
Bromură de etilenă	2024
Bronz	2018
Cadmiu	2018
Calciu	2018
Carbonanţi alcalini	2013
Ceresină	2019
Cianuri	2016
Cleiuri animale	2025
Clor	2006
Cloraţi	2017
Cloroform	2024
Clorură de acetil	2023
Clorură de aluminiu	2011
Clorură de benzoil	2023
Clorură de calciu	2011
Clorură de etil	2024
Clorură de etilenă	2024
Clorură de mangan	2016
Clorură de metilenă	2024
Clorură de sulfuril	2009
Clorură de tionil	2009
Clorură de var	2013
Clorură mercurică	2012
Cloruri de fosfor, arsen, antimoniu	2010
Cromaţi	2017
Crotonaldehidă	2020
Cupru	2018
Eteri	2021
Esteri	2020
Fenoli	2020
Fericianură de potasiu	2016
Ferocianură de potasiu	2016
Fluor	2006
Fluoruri	2016
Formaldehidă	2020
Fosfat acid de sodiu	2010
Fosfor	2018
Fosgen	2024
Furfurol	2025
Gaz de luminat	2019
Gaze de ardere	2006
Gelatină	2025
Glicerină	2020
Gudron de cărbuni	2019
Hidrogen	2005
Hidrogen sulfurat	2009

Scanned with OKEN Scanner

	pag.
Hidroxizi alcalini	2012
Hidroxizi alcalino-pământoşi	2013
Hipocloriţi alcalini	2013
Infiltraţii subterane acide	2005
Mercur	2018
Metale alcaline	2017
Monoclorură de sulf	2009
Mortar şi ciment	2018
Nitrat de aluminiu	2015
Nitrobenzen	2023
p-Nitrofenol	2024
Oxid de carbon	2005
Oxigen	2005
Ozon	2016
Parafină	2019
Perboraţi	2017
Perclorati	2017
Permanganat de potasiu	2017
Peroxizi	2013
Persulfaţi	2017
Plumb	2018
Răşini (colofoniu)	2025
Săpunuri	2013
Săruri de amoniu	2015
Săruri de cupru	2015
Săruri de fer	2011
Săruri de nichel	2016
Săruri de plumb	2015
Săruri de zinc	2015
Săruri ale metalelor alcaline	2014
Săruri ale metalelor alcalino-pământoase	2015
Seleniu	2018
Silicaţi alcalini	2013
Siliciu	2018
Soluţii de zahăr	2025
Staniu	2018
Sulf	2018
Sulfat de aluminiu şi alauni	2011
Sulfat de magneziu	2011
Sulfură de carbon	2025
Tetracloretan	2024
Tetraclorură de carbon	2024
Tetraclorură de siliciu	2010
Toluidină	2024
Tricloretilenă	2025
Trimetilamină	2024
Ţiţei	2019
Uleiuri de in	2025
Vapori de apă supraîncălziţi	2004
Vapori nitroşi	2007
Xantogenaţi	2025
Zinc	2018

A. SUBSTANŢE ANORGANICE

I. Apă, abur

Apă

a. Apă distilată şi apă dulce:
1. Neutilizabil: zinc, plumb (otrăvitor, atacat în special de cloruri şi nitraţi), beton.
2. Utilizabil: staniu, nichel, argint, platină.

b. Apă de izvor şi apă curgătoare:
Utilizabil: zinc, plumb, aluminiu (cel mai rezistent este aluminiul pur), beton.

c. Apă de condensare:
Utilizabil: cupru, alamă, bronz, aliaje Cu-Ni cu 15...30% Ni.

d. Utilizabil în general: oţel special, staniu, cupru, alamă, tombac, aluminiu, nichel, metal monel, stellit, argint, platină, lemn, niresist, bronz de aluminiu, contracid, email, cauciuc, mase plastice.

e. Apă de mare şi apă cu acid carbonic:
1. Neutilizabil: aluminiu şi aliaje Al-Cu, Al-Zn; mai puţin atacate: aliaje: Mg-Al, Mn-Al, Si-Al, Ti-Al.
2. Utilizabil: beton acoperit cu clor-cauciuc.

Vapori de apă supraîncălziţi

1. Neutilizabil: magneziu, zinc, plumb.
2. Atacat: cupru, aluminiu, cauciuc.
3. Utilizabil: oţel Cr-Ni, fer (până la 500°), alamă (până la 200°), bronz (până

la 300°), tombac şi aliaje Cu-Ni pentru armături, nichel, aliaje Ni-Cr-Fe şi metal monel pentru turbine, stellit, contracid, niresist, email, sticlă, cauciuc. Pentru vapori de apă uscaţi : cele de mai sus şi aluminiu, silumin.

Infiltraţii subterane acide

1. Neutilizabil : fer, cupru, nichel, beton.
2. Utilizabil dar puţin atacat : aluminiu, bronz, bronz de aluminiu.
3. Utilizabil : oţel Cr-Ni, remanite, fero-siliciu, plumb, cauciuc, haveg.

II. Gaze

Oxid de carbon

1. Neutilizabil (pericol de a forma metal-carbonili) : nichel, oţel-Ni, cobalt, fer, molibden.
2. Neutilizabil la temperatură înaltă : cupru (peste 600°, friabil), metal monel, argint (peste 300°).
3. Utilizabil la temperatură înaltă : oţel-Cr (până la 1150°), oţel-Cr-Ni, oţel-Mn (5% Mn), aluminiu, silumin, plumb, fontă silicioasă, niresist, staniu, email, cauciuc, mase plastice.

Bioxid de carbon

a. Pentru gaz la temperatură înaltă, utilizabil : fer (până la 500°), alamă (până la 400°), aluminiu, metal monel, sicromal şi alte oţeluri speciale, silumin.

b. Pentru soluţii apoase, utilizabil : plumb, argint, porţelan, sticlă, cauciuc, policlorură de vinil.

c. Pentru soluţii apoase sub presiune (scopuri alimentare) :
1. Neutilizabil : zinc, plumb, cupru.
2. Utilizabil : staniu, V2A, oţel-Cr, niresist, email, sticlă, policlorură de vinil.

Azot la temperatură înaltă

1. Neutilizabil : nichel.
2. Utilizabil : fer, cupru, argint, aur.

Hidrogen la temperatură înaltă

1. Neutilizabil : oţel (peste 500° permeabil pentru H_2 şi casant), cupru (Cu_2O totdeauna prezent se reduce şi metalul devine casant).
2. Utilizabil : V2AE şi V2AED (oţeluri speciale pentru sinteză de amoniac şi hidrocarburi), aliaje Cr-Fe-Ni, Cr-Ni, aluminiu, metal monel, argint, email.

Oxigen la temperatură înaltă

1. Neutilizabil : cupru, alamă (peste 400°), argint (peste 200°).
2. Utilizabil : fer (până la 550°), oţel Cr-Al-Si, oţel Cr-Mo, aliaje Cr-Fe-Ni, Cr-Ni, plumb, aluminiu, metal monel (până la 550°), nichel, silumin, niresist, contracid, email, sicromal şi alte oţeluri refractare.

III. Acizi şi halogeni

Metalele, respectiv aliajele, cele mai rezistente la acizi sunt : oţeluri Cr-Ni, fero-siliciu, contracid, plumb, bronz, aluminiu, metale nobile. Neutilizabile, în general, sunt construcţiile din cărămidă şi beton. Pentru rezervoare, turnuri de reacţie şi de absorpţie se folosesc : mase ceramice antiacide, mase plastice. Pentru aparate, ţevi etc. (în afară de fluor, acid fluorhidric, acid fluosilicic, acid fosforic cald) se poate utiliza : sticlă, cuarţ, porţelan. Pentru căptuşirea aparatelor se utilizează : email până la 450° (neutilizabil pentru acid fluorhidric, acid formic, acid acetic), haveg, cauciuc (până la 100°), ebonită (până la 60°), mase plastice, politenă, policlorură de vinil. Pentru pompe (afară de acid fluorhidric şi acid fosforic cald) se foloseşte : ceramică, haveg. Pentru ventila-

Scanned with OKEN Scanner

toare se folosește : fero-siliciu, ceramică (afară de vapori de acid fluorhidric), plumb tare, haveg. Pentru filtre și diafragme se folosește (în absența acidului fluorhidric și acidului fosforic cald) : argilă arsă, corindon artificial, gel de silice, porțelan, fibre de policlorură de vinil. Pentru soluții acide diluate : lână, păr de cal, de cămilă.

Gaze de ardere

1. Neutilizabil : fer, beton, oțel-Ni, zinc.
2. Utilizabil : oțel cu 20...30 % Cr, oțel Cr-Ni (până la 1200°), oțel Cr-Si până la 900°, ferrotherm și nichrotherm (până la 1250°), stellit.

Fluor

1. Neutilizabil : aluminiu, wolfram, cuarț, email, staniu.
2. Utilizabil la temperatura ordinară : plumb, magneziu, cupru, nichel, aur, platină (până la 100°), havag.

Acid fluorhidric

a. Pentru soluții apoase :
1. Neutilizabil : oțel Cr-Ni, ferosiliciu, aluminiu, cupru, sticlă, cuarț, porțelan, email.
2. Utilizabil : aterite, magneziu, electron, bronz de aluminiu (până la 20°), metal monel, stellit (până la 38 %), argint (pentru soluții diluate), platină (și pentru amestec de acid fluorhidric și acid azotic) haveg, cauciuc, sticlă plexi, trolitul.

b. Pentru vapori :
1. Utilizabil : lemn, oțel Cr-Ni, sticlă plexi, trolitul.

Clor

a. Neutilizabil : cupru, stellit, argint, silumin, alamă, lemn, cauciuc.

b. Pentru clor umed (și apă de clor) :
1. La temp. înaltă, utilizabil : ebonită (până la 2 % și 100°), haveg, gresie antiacidă, email.
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela b_1 și V4A, thermisilid, plumb, aliaje Co-Si cu peste 50 % Si, aluminiu.

c. Pentru clor uscat :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela b_1 și tantal până la 250° (în absență de aer), aur până la 150°, platină până la 250°, nichel până la 500°.
2. La temp. ordinară (și pentru clor lichid) utilizabil : cele dela *b*, c_1 și fer, V2A, V4A, remanite, plumb, aluminiu, nichel, metal monel, wolfram, thermisilid E.
Ca material de etanșare : cauciuc, argilă, asfalt.

Acid clorhidric

a. Pentru gaz umed și soluție apoasă, neutralizabil : fer, oțel-Cr, oțel Cr-Ni, staniu, alamă, aluminiu, plumb, cupru, tombac.

b. Pentru soluții apoase concentrate :
1. La temp. înaltă, utilizabil : antimoniu, tantal, aur, platină (numai în absența aerului ; nu rezistă la HCl conc. în prezență de oxigen și lumină), ebonită (până la 100°), cauciuc (până la 110°), haveg, gresie antiacidă.
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela b_1 și thermisilid, argint, policlorură de vinil.

c. Pentru soluții apoase (până la 10 %), la temp. ordinară, utilizabil : cele dela *b* și V16A, thermisilid, remanite 1218 (până la 3,6 %) metal monel (până la 1 %), plumb, bronz de aluminiu, aliaje Cu-Ni, Cu-Si, nichel aliaje Ni-Cr,

Scanned with OKEN Scanner

contracid, stellit, aliaje Co-Si, crom, molibden, bronz (toate atacate puțin), lemn (rezervoare).

d. Pentru gaz uscat la temp. ordinară, utilizabil: cele dela *b*, *c* și fer, V2A, V4A, aluminiu.

e. Pentru gaz concentrație mică, umed (ventilatoare, conducte): lac de clorcauciuc pe tablă de fer.

f. Ca material de etanșare: cauciuc.

Vapori nitroși

a. Gaz umed:
1. Neutilizabil: fer, aluminiu, cupru, bronz, nichel, tombac, staniu, mase plastice.
2. La temp. înaltă, utilizabil: V17F, V2A, thermisilid E, niresist, email.
3. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela a_2 și plumb, argint, ebonită (până la 2% la 20°).

b. Gaz uscat la temp. ordinară, utilizabil: cele dela a_2, a_3 și aliaje Cu-Ni, aluminiu. Pentru abarate de absorpție: V2A, thermisilid E, granit, gresie.

Acid azotic

a. Atacat: aluminiu (atacat la concentrații între 15...50%), fer (atacat puternic de acid sub 40%), oțel-Ni, staniu, cupru, alamă, bronz, tombac, Cu-Ni, Cu-Si, nichel, metal monel, argint, cauciuc, mase plastice, lemn.

b. Pentru concentrații mari (60% și peste):
1. La temp. înaltă, utilizabil: thermisilid, stellit, aur, platină, email.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela b_1 și aluminiu (rezervoare, cisterne), V17F, V2A, silumin.

c. Pentru concentrații medii (circa 50%):
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela b_1 și V2A, V4A, V17A (până la 70°).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *b*, c_1 (afară de aluminiu), policlorură de vinil; pentru rezervoare: V2A, V17A.

d. Pentru concentrații joase:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela b_1, c_1 (afară de thermisilid și aluminiu), thermisilid B, V17F (până la 15% la temp. de fierbere).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *b*, *c* (afară de plumb), apoi aluminiu (până la 1%), aliaje Cr-Ni, contracid, bronz de aluminiu, metal monel (până la 1%), ebonită (până la 20% și 20°).

Prezența ionilor de Cl și N_2O_3 mărește mult corozivitatea.

Acid sulfuric

1. Neutilizabil: staniu, alamă, tombac, haveg (pentru conc. mari).
2. Utilizabil în general: aliaje Cu-Ni, V4A, V6A, V16A, aluminiu.
Pentru conc. până la 78% și temp. înaltă: plumb.
Pentru conc. 78...98% și temp. înaltă: oțel turnat.
Pentru rezervoare, vagoane-cisternă, pentru conc. mare: fer. Pompe: plumb tare, V2A.

a. Pentru concentrații 98...100%, utilizabil: aur, sticlă, cuarț, materiale ceramice.

b. Pentru concentrație 75...98%:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela *a* și oțel turnat, thermisilid (dela 60%), platină (până la 95% și 200°), email, gresie antiacidă.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *a*, b_1 și fer, oțel, oțel V2A, V4A, V6A, nichel, aliaje Ni-Cr, Co-Si, remanite (pentru conc. 98%).

c. Pentru concentrații până la 75%:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela *a* și thermisilid E (dela 60%), plumb

Scanned with OKEN Scanner

(până la 78%), tantal (până la 50% la 100°), platină, email, ebonită (până la 60% la 110°), haveg (până la 50%), gresie antiacidă.

2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *a*, *b*, c_1 (în afară de oţel turnat, fer, oţel, V2A, V4A) şi bronz de aluminiu (până la 60%), ebonită (până la 80% la 25°), V16A, policlorură de vinil (până la 50% la 80°).

d. Pentru concentraţii mici:

1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela *a*, b_1, c_1 (afară de oţel turnat, thermisilid) şi aliaje Cu-Si (până la 25%), stellit, aliaje Co-Si, molibden (până la 10%), ebonită (până la 20% la 110°).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *a*, *b*, *c*, d_1 (afară de fer, oţel turnat, thermisilid) apoi thermisilid E, cupru (utilizabil deşi puţin atacat), bronz, aluminiu (până la 1%), metal monel, contracid (până la 10%), argint.

Anhidridă sulfurică gazoasă

a. Pentru gaz uscat şi umed până la conc. de 50%, utilizabil, deşi parţial atacat: ebonită.

b. Pentru gaz uscat, orice conc. şi la temp. înaltă, utilizabil: fer, aluminiu, email, materiale ceramice.

Acid sulfuric fumans (oleum)

Neutilizabil: fontă, plumb, argint, sticlă (la cald), cauciuc, mase plastice, lemn.

a. Pentru orice conc. şi temp., utilizabil: aur, materiale ceramice, email.

b. Pentru acid cu peste 11% SO_3 liber:

1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela *a* şi V2A, V4A, remanite fontă (deşi atacată).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *a*, b_1 şi thermisilid, aluminiu (deşi puţin atacat).

c. Pentru acid cu peste 20% SO_3 liber şi la temp. înaltă, utilizabil: cele dela *a*, *b* şi fer.

Amestec nitrant

Neutilizabil: cupru, alamă, bronz, tombac, argint, ebonită, mase plastice, lemn.

a. La temp. înaltă, utilizabil: fontă.

b. Pentru amestec nitrant cu mai puţin de 20% apă:

1. La temp. ordinară, utilizabil: V2A şi V4A (până la 60°), silumin (90% HNO_3 + 10% H_2SO_4), aluminiu (folosit, deşi parţial atacat).
2. La temp. înaltă, utilizabil (deşi parţial atacat): fer forjat, V4A, plumb, niresist, email.

c. Pentru amestec nitrant cu peste 65% apă, la temp. ordinară, utilizabil: V2A, V4A.

d. Utilizabil în general: la temp. ordinară oţeluri Ni-Cr, până la 150° aliaje ferosiliciu.

Acid sulfuros

a. Pentru soluţii apoase, neutilizabil: fer, oţel-Cr, thermisilid, aluminiu, silumin, alamă, nichel.

b. Pentru soluţii apoase, utilizabil:

1. La temp. înaltă: V4A (până la 20 atm), plumb (foarte rezistent), bronz, aluminiu (până la 1%), aur, sticlă, email, ebonită (până la 66°), cauciuc (până la 110°), haveg, piatră ponce.
2. La temp. ordinară: cele dela b_1 şi V2A (pentru soluţii conc.), cupru (până la 5%), aluminiu (până la 10°), aliaje Ni-Cr şi Ni-Cr-Fe, lemn.

c. Pentru gaz umed, utilizabil:

1. La temp. înaltă: cele dela *b* şi aluminiu (între 100° şi 400°).

Scanned with OKEN Scanner

2. La temp. ordinară : cele dela *b* şi thermisilid E, aluminiu (protejat cu răşini sintetice sau sticlă solubilă), polimeri vinilici.

d. Pentru gaz uscat sau bioxid de sulf lichid, utilizabil :
1. La temp. peste 100° cele dela b_1, c_1 (afară de haveg, cauciuc) şi fer, fontă, V2A şi V4A (până la 300°), thermisilid (până la 750°), platină (atacate de gaze foarte calde).
2. La temp. ordinară : cele dela *b*, *c*, d_1 şi zinc, metal monel.

e. Pentru pompe de bioxid de sulf lichid : V4A, bronz de aluminiu.

Acid clorsulfonic

Pentru acid uscat, utilizabil : fer, fontă.

Monoclorură de sulf

a. Neutilizabil : aluminiu, silumin, cupru, argint.
b. La temp. înaltă, utilizabil : zinc (atacat în prezenţă de eter), magneziu, nichel, cobalt, email, haveg (până la 130°), şamotă.
c. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *b* şi V2A, V4A, metal monel, crom.
d. La temp. ordinară, utilizabil, deşi parţial atacat : fer, plumb, cupru, stellit.

Clorură de tionil

1. Neutilizabil : fer, staniu, argint.
2. Utilizabil : zinc, plumb şi nichel (până la 150°), email.

Clorură de sulfuril

1. Neutilizabil : fer, staniu ; peste 150° : aur, platină.
2. Utilizabil : zinc (până la 300°), plumb, argint (până la 300°), aluminiu (numai la temp. înaltă), email, sticlă.

Hidrogen sulfurat

Neutilizabil : cupru, alamă, nichel, argint.

a. Pentru soluţii apoase, la temp. ordinară, utilizabil : fer (în absenţă de aer, altfel formare de H_2SO_4), metal monel, aluminiu, crom, haveg.
b. Pentru gaz umed (peste 100°) utilizabil : aluminiu, oţel Cr-Ni, oţel-Cr, stellit, platină, email, haveg (până la 130°), cauciuc.
c. Pentru gaz uscat, utilizabil :
1. La temp. înaltă (max. 600°) cele dela *b* şi tantal.
2. La temp. ordinară în prezenţă de oxigen : zinc, plumb, staniu, aluminiu, nichel, cobalt, haveg.
3. La temp. ordinară, în absenţă de oxigen : cele dela *a*, *b*, c_1 şi c_2, apoi aur.

Acid fosforic

1. Neutilizabil : fer, oţel-Ni, aluminiu, alamă, tombac, metal, monel, email.
2. La temp. înaltă neutilizabil : platină (în prezenţă de oxigen), sticlă, cuarţ (peste 300°), porţelan, gresie.

a. Pentru concentraţii mari :
1. La temp. înaltă, utilizabil : V4A (până la 60°), thermisilid (atacat puţin de acid de 80%), plumb (cu 4% antimoniu), bronz de aluminiu (până la 90°), aur (cel mai rezistent material), iridiu, haveg (până la 130°), ebonită (până la 75% şi 110°), lemn (până la 75°).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_1 şi V2A, platină, sticlă, cuarţ, porţelan, gresie antiacidă.

b. Pentru concentraţii mici :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela a_1 şi remanite, aliaje Cu-Si, Ni-Cr, metal monel (10%), contracid (10%), cauciuc (până la 110°).

Scanned with OKEN Scanner

2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *a*, b_1 și aluminiu (până la 5%), nichel (până la 20%), chroman (până la 10%).
Ca material de etanșare, utilizabil: cauciuc.

Acid cromic — soluție apoasă

Neutilizabil: aluminiu, fer, staniu, mase plastice, lemn.

a. Pentru soluții concentrate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: thermisilid E, plumb, crom, aur.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela a_1 și V2A, V4A, remanite 1218.

b. Pentru soluții diluate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela a_1 și V2A, V4A, haveg, ebonită (până la 10% la 70°).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *a*, b_1 și aluminiu (până la 5% și 20°).
La oxidarea electrolitică, utilizabil: catod de aluminiu.

Acid arsenic — soluție apoasă

Utilizabil: plumb, bronz de nichel, argint (în absență de aer), haveg.

Acid cianhidric

1. Neutilizabil: fer, plumb, aur, argint.
2. Utilizabil: V2A, remanite, fero-siliciu, zinc, aluminiu, metal monel, platină, email.

Cloruri de fosfor, arsen, antimoniu

Utilizabil: fer, plumb (puțin atacat), mase plastice, cauciuc.

a. Pentru PCl_5 la temp. înaltă, neutilizabil: aluminiu, aur, email.

b. Pentru PCl_5 la temp. înaltă, utilizabil: nichel și metal monel (până la 200°).

Tetraclorură de siliciu

La temp. ordinară, utilizabil: silumin, aluminiu (în absență de umiditate).

IV. Săruri acide

Bicarbonați alcalini

a. Pentru topituri, neutilizabil: argint.

b. Pentru soluții apoase, utilizabil: fer, aluminiu (până la 10% la temp. ordinară).

Bisulfați alcalini

a. Pentru topituri, utilizabil: thermisilid (până la 200°), platină.

b. Pentru soluții apoase:
1. Neutilizabil: fer, aluminiu, bronz, silumin, cupru.
2. Utilizabil: V2A și V4A (pentru conc. de 10% până la 100°), metal monel, ebonită (până la 60°), plumb, nieresist, email, haveg (până la 130°), lemn, cauciuc.

Bisulfiți alcalini—soluție apoasă

1. Neutilizabil: fer.
2. Utilizabil: V2A și V4A (la temp. ordinară), aluminiu (pentru conc. de 10% la 80°), plumb, metal monel (pentru conc. de 10% până la 80°), email, haveg, cauciuc, polimeri vinilici.

Fosfat acid de sodiu

Pentru topituri, neutilizabil: nichel.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfat de magneziu—soluţie apoasă
(acidă prin hidroliză)

Neutilizabil : fer, oţel-Cr, cupru.

a. La temp. înaltă utilizabil : plumb, bronz, aliaje Ni-Cr, Ni-Cr-Fe, metal monel, email, mase plastice.

b. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *a* şi aluminiu, bronz de aluminiu, alamă (până la 5 %), tombac (până la 2,4 %), metal monel (până la 5 %), nichrom, niresist.

Clorură de calciu—soluţie apoasă

Neutilizabil : plumb, fer (utilizabil dacă se neutralizează).

a. La temp. înaltă, utilizabil : remanite, thermisilid E, tombac, contracid, argint, email, haveg (până la 130°), ebonită (până la 60°).

b. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *a* şi aluminiu, nichel (pentru soluţii diluate), metal monel (până la 20 %), lemn (se umflă).

Bisulfit de calciu

a. La temp. înaltă (până la 140°), utilizabil : V4A.

b. La temp. ordinară, utilizabil : V2A, V4A.

Clorură de aluminiu—soluţie apoasă
(acidă prin hidroliză)

1. Neutilizabil : fer, aluminiu, alamă.
2. Utilizabil : fero-siliciu, argint, email, haveg, cauciuc.

Sulfat de aluminiu şi alaun — soluţie apoasă
(acidă prin hidroliză)

Neutilizabil : fer, oţel-Cr, alamă, aluminiu.

a. Pentru soluţii concentrate :
1. La temp. înaltă, utilizabil : V4A, remanite 1218, thermisilid, aliaje Cu-Si, metal monel, aliaje Ni-Cr (până la 50 % şi 100°) argint, haveg, ebonită (până la 60°).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_1 şi V2A, plumb, nichel.

b. Pentru soluţii diluate :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela a_1 şi remanite 1880 SS, stellit (pentru 10 %).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *a* b_1 şi polimeri vinilici.

Acetat de aluminiu — soluţie apoasă
(acidă prin hidroliză)

1. Neutilizabil : fer.
2. Utilizabil : aluminiu, V2A şi V4A (până la 100°).

Săruri de fer — soluţie apoasă
(acidă prin hidroliză)

a. Pentru sulfat feric şi feros în prezenţă de aer şi la temp. înaltă. :
1. Neutilizabil : fer, aluminiu, cupru, argint.
2. Utilizabil : V2A, V4A, remanite, email, haveg.

b. Pentru sulfat feros în absenţă de aer şi la temp. ordinară, utilizabil : fer, aluminiu, plumb, staniu, lautal (pentru soluţii diluate), metal monel, nichel, silumin, ebonită (până la 60°), lemn.

c. Pentru clorură ferică :
1. Neutilizabil : fer, aluminiu, oţel Cr-Ni, alamă, nichel, aliaje Cr-Ni, metal monel, silumin.
2. Utilizabil : fontă siliciosă (pentru soluţii 50 % până la 50°), email, haveg, cauciuc.

Scanned with OKEN Scanner

Clorură mercurică — soluţie apoasă
(acidă prin hidroliză)

1. Neutilizabil: fer, aluminiu, oţel-Cr, cupru, plumb, staniu, argint, alamă, bronz, tombac, metal monel.
2. Utilizabil: V4A, remanite 1880 SS şi 1218 (până la 0,1 % şi 100°), thermisilid E (până la 0,7 % şi 100°), nichel (temp. ordinară), stellit, email, cauciuc, mase plastice, beton (soluţii diluate la temp. ordinară).

V. Baze

Materialele rezistente la acizi (cuarţ, porţelan, gresie, email, haveg) sunt atacate de baze, mai ales la temperatură înaltă.

Metalele sunt foarte rezistente; excepţie fac thermisilidul, plumbul, aluminiul, zincul. Ebonita şi betonul se pot utiliza.

Pentru mase filtrante şi diafragme, în cazul soluţiilor diluate, se folosesc: cărbune, ciment portland, mase fosforoase.

Pânze de filtrare: fibre vegetale (celuloză).

Dintre masele plastice rezistă: 1. La baze concentrate: politenă, polistiren, policlorură de vinil. 2. La baze diluate: cele dela 1, feno- şi aminoplaste, precum şi fibră vulcan.

Amoniac

a. Pentru gaz la temp. înaltă, neutilizabil: platină.

b. Pentru gaz la temp. înaltă, utilizabil: oţel-Cr, oţel-Ni (până la 500° şi 100 atm), plumb (până la 600°), aluminiu (până la 700° şi în cazul amestecului amoniac-aer, numai până la 300°), metal monel, aliaje Ni-Cr, Ni-Cr-Fe, crom (până la 850°), wolfram (până la 650°).

c. Pentru gaz la temp. ordinară, utilizabil: cele dela ***b*** şi fer, staniu.

d. Pentru soluţii apoase, neutilizabil: zinc, cupru, alamă.

e. Pentru soluţii apoase, utilizabil:

1. La temp. înaltă: fer, oţel-Cr, V2A, V4A, thermisilid, staniu, plumb, aluminiu, nichel, metalmonel, haveg, ebonită (până la 25 % şi 100°), lemn (pentru soluţii diluate).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela e_1 şi ebonită (până la 38°).

Hidroxizi alcalini

a. Pentru topituri:

1. Neutilizabil: oţel-Cr, aluminiu, plumb, cupru, zinc, staniu, silumin, email, cuarţ, gresie, lemn, amino- şi fenoplaste, V2A şi V4A (pentru KOH peste 360°), tantal, platină.
2. Utilizabil: fontă cu 1...3 % Ni, V2A (atacat puţin de NaOH peste 250°), nichel (până la 500°), metal monel, argint (în absenţă de aer), aur (pentru KOH în absenţă de aer, pentru NaOH şi în prezenţă de aer), niresist, contracid, şamotă.

b. Pentru soluţii apoase, neutilizabil: cele dela a_1, afară de V2A, V4A, tantal, platină.

c. Pentru soluţii concentrate, utilizabil:

1. La temp. înaltă: cele dela a_2 şi fer, V16A, remanite 1218, bronz de aluminiu, aliaje Cu-Ni, Cu-Si (până la 40 % la 100°), stellit, platină (în absenţă de oxidanţi).
2. La temp. ordinară: cele dela a_2, c_1 şi thermisilid, alamă şi bronz (până la 33 % NaOH), elektron, cauciuc, lemn.

Scanned with OKEN Scanner

d. Pentru soluţii apoase, utilizabil :
1. La temp. înaltă : cele dela a_2, c_1 şi oţel-Ni (până la 3%), crom, tantal, ebonită (până la 60% şi 125°).
2. La temp. ordinară : cele dela a_2, c, d_1 şi plumb, haveg.

e. Utilizabil în general : mase plastice ca polistiren, policlorură de vinil etc.

Carbonaţi alcalini

a. Pentru topituri până la 900°, neutilizabil : V2A, V4A, thermisilid, aluminiu, tantal, platină, pietre naturale, cuarţ.

b. Pentru soluţii apoase, neutilizabil : aluminiu, silumin, staniu, email, lemn de stejar.

c. Pentru soluţii apoase, utilizabil (şi la temp. înaltă) : V2A, V4A, remanite, aluminiu (până la 10% cu adaus de 0,5% sticlă solubilă), nichel (pentru topituri până la 900°), metal monel (şi pentru topituri), oţel Cr-Al-Si (şi pentru topituri bronz de aluminiu, niresist, plumb (pentru soluţii diluate), contracid, argint, cauciuc, haveg.

Silicaţi alcalini

Fer; pentru marfa curentă, cu alcalinitate nu prea ridicată (sticlă solubilă), utilizabil şi aluminiu.

Săpunuri

a. Săpunuri pastă :
1. Atacat : zinc (totuşi folosit), aluminiu.
2. Utilizabil : lemn.

b. Leşie de săpun :
1. Neutilizabil : plumb.
2. Utilizabil : oţel-Cr, aluminiu (cu adaus de sticlă solubilă), nichel.

Hidroxizi alcalino-pământoşi

a. Pentru topituri, neutilizabil : aluminiu, platină, cuarţ.

b. Pentru soluţii apoase :
1. Neutilizabil : aluminiu.
2. Utilizabil : fer, oţel Cr-Ni, nichel, fontă silicioasă, contracid, argint, tantal, email şi sticlă (puţin atacate), haveg, ebonită (până la 52°).

Peroxizi

a. Pentru topituri, neutilizabil : fer, oţel-Cr, aluminiu, argint, bronz, silumin, aur platină, piatră naturală, cuarţ, gresie, lemn.

b. Pentru soluţii apoase :
1. La temp. înaltă, neutilizabil : cele dela *a* (afară de aur, platină).
2. La temp. înaltă, utilizabil : V2A şi V4A (până la 10% la 95°), aliaje Ni-Cr, email.
3. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela b_2 şi fer, oţel-Cr, metal monel, argint.

Hipocloriţi alcalini — soluţie apoasă

1. Neutilizabil : aluminiu, alamă, nichel, metal monel.
2. Utilizabil la temp. ordinară : fer (deşi puţin atacat), V4A, V14A, thermisilid, cupru (până la 20%), plumb, aliaje Cu-Ni, stellit (puţin atacat), crom, bronz (5,5% Sn + 2,7% Zn), email, haveg, cauciuc, policlorură de vinil, lemn.

Clorură de var

1. Atacat : aluminiu, plumb.
2. Utilizabil în prezenţă de apă : remanite 1880 şi 1218, V2A, thermisilid (la temp. ordinară), haveg, ebonită (până la 38°).

Scanned with OKEN Scanner

VI. Săruri neutre (soliţii)

Utilizabil în general: sticlă, cuarţ, porţelan, gresie, email.

Săruri ale metalelor alcaline

a. Cloruri, bromuri, ioduri:
1. Neutilizabil: fer, oţel-Cr, aluminiu, electron, staniu, haveg.
2. Utilizabil: V2A şi V4A, fontă silicioasă, bronz de aluminiu, nichel (la temp. ordinară în absenţă de aer), aliaje Ni-Cr, contracid, metal monel, argint, cauciuc, mase plastice.
3. Pentru topituri, neutilizabil: cele dela a_1 şi cupru, argint.

b. Nitraţi:
1. Neutilizabil: staniu, metal monel, lemn.
2. Utilizabil: oţel-Cr, V2A, aluminiu, nichel, silumin, fer, plumb, oţel-Cr-Al-Si, fontă silicioasă, alamă, bronz, bronz de aluminiu, cauciuc, mase plastice.
3. Pentru topituri, neutilizabil: tantal, argint, aur, platină.

c. Nitriţi:
Utilizabil: oţel-Cr-Ni, aluminiu, fontă silicioasă, cauciuc, mase plastice.

d. Sulfaţi:
1. Neutilizabil: oţel-Cr, metal monel, beton.
2. Utilizabil: V2A, V4A, remanite, plumb, thermisilid E, silumin, aluminiu (până la 10% la 80°), nichel, aliaje Ni-Cr, Ni-Cr-Fe, niresist, alamă, bronz, bronz de aluminiu, contracid, argint, cauciuc, mase plastice, lemn (se umflă).

e. Sulfiţi:
Utilizabil: fer, oţel-Cr, V2A, V4A, remanite, thermisilid, plumb, staniu, silumin (până la 10% la 20°), metal monel, cauciuc, mase plastice.

f. Hidrosulfiţi (ditioniţi):
Utilizabil, staniu, nichel.

g. Tiosulfaţi:
1. Neutilizabil: fer, aur.
2. Utilizabil: V2A, V4A, remanite, aluminiu (până la 20% la 80°), nichel, plumb, metal monel, cauciuc, mase plastice.

h. Sulfuri şi polisulfuri:
1. Neutilizabil: aluminiu, thermisilid, plumb, cupru, staniu, nichel, argint, aur, silumin, alamă, bronz, tombac, metal monel, lemn.
2. Utilizabil: fer, oţel-Cr-Ni, cauciuc, mase plastice.
3. Pentru topituri, neutilizabil: cele dela h_1 şi tantal, platină.

i. Fosfaţi:
1. Neutilizabil: sticlă.
2. Utilizabil: oţel-Cr, nichel.
3. Pentru topituri, neutilizabil: argint.

k. Silicaţi:
Utilizabil: aluminiu (până la 10% la 20°).

l. Acetaţi:
Utilizabil: fer, oţel-Cr-Ni, nichel, argint, fontă silicioasă, niresist, bronz, bronz de aluminiu, contracid, cauciuc, mase plastice.

m. Oxalaţi:
1. Neutilizabil: fer.
2. Utilizabil: oţel-Cr, V2A (la temp. înaltă puţin atacat).

n. Tartraţi, citraţi, salicilaţi:
1. Neutilizabil: fer.
2. Utilizabil: V2A, nichel, aluminiu (până la 25%), metal monel, argint, cauciuc, mase plastice.

Scanned with OKEN Scanner

Săruri ale metalelor alcalino-pământoase

a. Sulfat de calciu :
1. Utilizabil : fer, oţel-Cr-Ni, silumin, fontă silicioasă, alamă, nichel, contracid, metal monel, argint, haveg, cauciuc.

b. Nitrat de calciu :
1. Neutilizabil : fer beton (folosit numai special protejat).

c. Acetat de calciu :
1. Utilizabil : aluminiu.

d. Oxalat de calciu :
1. Neutilizabil : aluminiu.

e. Clorură de bariu în prezenţă de $Ba(OH)_2$:
1. Neutilizabil : aluminiu.
2. Utilizabil : fer (deşi puţin atacat).

Săruri de amoniu (afară de fluoruri, cianuri, rodanuri)

1. Neutilizabil : fer, cupru, alamă, nichel, argint.
2. Utilizabil : oţel-Cr (pentru nitrat), V2A şi V4A (atacat puţin de clorură), V6A, thermisilid (puţin atacat), zinc (atacat de clorură), plumb, bronz (puţin atacat), metal monel, aliaje Ni-Cr, Ni-Cr-Fe, crom (atacat de clorură), argint (în absenţă de aer), haveg, beton.

Nitrat de aluminiu

a. Neutilizabil la temp. înaltă în prezenţă de HNO_3 : aluminiu.
b. Utilizabil pentru soluţii saturate la temp. ordinară : aluminiu, remanite.

Săruri de zinc

a. Sulfat de zinc :
1. Utilizabil şi la temp. înaltă : V2A, V4A, remanite, thermisilid, aliaje Cu-Si, ebonită (până la 60°), aluminiu.

b. Clorură de zinc.
1. Neutilizabil : zinc, staniu, cupru, alamă, metal monel, email.
2. Utilizabil la temp. înaltă : V4A, thermisilid, mangan (pentru topituri), bronz haveg.
3. Utilizabil la temp. ordinară : cele dela b_2 şi aluminiu (până la 5%) plumb oţel Cr-Ni, nichel, ebonită (până la 50% la 38°), lemn.
4. Utilizabil pentru topituri (deşi parţial atacat) : fer.

Săruri de plumb

a. Tetraclorură de plumb, neutilizabil : aur.
b. Nitrat de plumb (soluţie apoasă), utilizabil : V2A.
c. Acetat de plumb (soluţie apoasă) :
1. Neutilizabil : plumb.
2. Utilizabil : oţel-Cr, V2A, V4A (până la 25% la 100°), nichel (până la 10% la 100°).

Săruri de cupru

a. Neutilizabil în general : fer, staniu, aluminiu, silumin, bronz, beton.
b. Oxid de cupru (pulbere uscată), neutilizabil : aluminiu.
c. Clorură de cupru (la temp. înaltă) neutilizabil : oţel-Cr, V2A, V4A, thermisilid, argint, aur.
d. Nitrat de cupru, utilizabil : oţel-Cr, V2A, V4A (până la 50% la 100°).
e. Sulfat de cupru :
1. La temp. înaltă, utilizabil : oţel-Cr, V2A, V4A, remanite (până la 100°), aliaje Cu-Si, stellit, argint, contracid, metal monel, haveg, ebonită (până la 60°).

Scanned with OKEN Scanner

2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *e*, și plumb, cupru, aliaje Cu-Ni (până la 5%), bronz de aluminiu, lemn.

f. Acetat de cupru :
1. Neutilizabil : bronz, silumin.
2. La temp. ordinară, utilizabil : oțel-Cr, V2A, thermisilid, fontă silicioasă, argint, haveg, cauciuc.

Clorură de mangan

Utilizabil : V2A, V4A, remanite, thermisilid, haveg.

Săruri de nichel

1. Neutilizabil : fer, aluminiu, aur.
2. Utilizabil (pentru soluții diluate) : oțel-Cr, oțel-Cr-Ni, aluminiu, haveg.

Azotat de argint

1. Neutilizabil : fer, aluminiu.
2. Utilizabil chiar la temp. înaltă : oțel-Cr, V2A, V4A, remanite, stellit.

Fluoruri

1. Neutilizabil : bronz.
2. Utilizabil : fer (soluții diluate), aluminiu (până la 15% NH_4F și 70°), haveg, cauciuc (până la 10% NH_4F).

Cianuri

a. Cianuri alcaline :
1. Neutilizabil : aluminiu, plumb, cupru, argint (în prezență de aer), aur (în prezență de aer sau oxidanți), platină [pentru topitură de $Ba(CN)_2$], nichel, alamă, silumin, metal monel.
2. Utilizabil : oțel-Cr, fer, aluminiu (cu adaus de 0,5...1% sticlă solubilă), platină (pentru NH_4CN), oțel-Cr-Ni (pentru NaCN), oțel Cr-Al-Si (pentru NaCN), niresist, contracid, haveg, cauciuc.

b. Cianură de zinc, utilizabil la temp. ordinară : V2A, V4A, thermisilid.

c. Cianură de cupru, utilizabil și la temp. înaltă : V2A.

Ferocianură de potasiu

Neutilizabil : oțel-Cr, aluminiu (pentru soluții alcaline), argint (în prezență de aer), aur.

Fericianură de potasiu

a. Neutilizabil : aluminiu (pentru soluții alcaline), aur.

b. Utilizabil :
1. La temp. înaltă : V2A, V4A, remanite, plumb, thermisilid E.
2. La temp. ordinară : cele dela b_1 și thermisilid, silumin (până la 10%).

VII. Agenți oxidanți neutri

a. In general neutilizabil : lemn (pericol de aprindere).

b. In general utilizabil : sticlă, cuarț, porțelan, gresie, email.

Ozon

1. Neutilizabil : argint, ebonită, cauciuc.
2. Utilizabil la temp. ordinară : aluminiu, oțel-Cr (cu 25% Cr), aur, platină, policlorură de vinil, neopren.

Scanned with OKEN Scanner

Apă oxigenată — soluţie apoasă

1. Neutilizabil : fer.
2. Utilizabil la temp. ordinară : oţel-Cr (până la 20°), V2A, V4A, remanite, aluminiu, nichel (în absenţă de acizi), aliaje Cu-Si, metal monel, haveg, ebonită (până la 10% şi 50°).

Cloraţi — soluţie apoasă

1. Utilizabil deşi parţial atacat : aluminiu (evaporatoare).
2. Utilizabil pentru orice conc. şi temp. : V2A, V4A şi remanite (până la 100°), aliaje Cr-Ni, fontă silicioasă, niresist, nichel şi silumin (până la 5% şi 20°), haveg, cauciuc.
3. Pentru topituri de cloraţi şi bromaţi, neutilizabil : platină.
4. Neutilizabil în general : lemn (pericol de aprindere).

Perclorati — soluţie apoasă

Utilizabil pentru soluţii diluate şi orice temp. : V2A, V4A, remanite.

Persulfaţi — soluţie apoasă

1. Neutilizabil : fer, plumb, cupru, alamă, bronz, aluminiu, nichel, crom, argint, silumin, staniu, lemn.
2. Utilizabil : V2A, V4A, metal monel, ebonită (parţial atacată).

Perboraţi — soluţie apoasă

Utilizabil : V2A, aluminiu (pentru soluţii diluate), ebonită (parţial atacată).

Permanganat de potasiu — soluţie apoasă

1. Neutilizabil : lemn.
2. Utilizabil : fontă silicioasă, niresist, metal monel.
3. Utilizabil pentru soluţii la temp. înaltă : V2A, V4A şi remanite (până la 100°), nichel, stellit, aluminiu.

Cromaţi — soluţie apoasă

1. Neutilizabil : haveg.
2. Utilizabil : V2A, V4A, plumb, cupru, alamă, contracid, metal monel, argint, cauciuc.

Bicromaţi — soluţie apoasă

1. Utilizabil : aluminiu (orice concentraţie), V2A şi V4A (până la 25% şi 100°).

VIII. Metale topite şi alte elemente

Metale alcaline

Atacat de vapori : platină.

Aluminiu

a. La 750° atacat : V2A, remanite.
b. Utilizabil : fer.

Antimoniu

Neutilizabil : fer, V2A şi remanite (peste 650°), platină.

Arsen

Neutilizabil : fer, platină.

Bismut

Neutilizabil : platină.

Scanned with OKEN Scanner

Cadmiu

Neutilizabil : platină.

Calciu

Neutilizabil : fer.

Cupru

Neutilizabil : fer, platină.

Fosfor

Neutilizabil la temp. înaltă : fer, aluminiu, aur (folosit sub 400°), platină.

Mercur

1. Neutilizabil: aluminiu și metal monel (în prezență de apă), argint, aur, platină (la temp. înaltă).
2. Utilizabil : oțel-Cr, V2A, remanite (până la 50°).

Plumb

1. Neutilizabil : metal monel, platină.
2. Utilizabil : fer, V2A (la 400° parțial atacat), aliaje Ni-Cr, cuarț.

Seleniu

Neutilizabil : platină.

Siliciu

Neutilizabil la temp. înaltă : fer, platină.

Staniu

1. Neutilizabil : alamă, platină.
2. Utilizabil : V2A și remanite (până la 300°), crom.

Sulf

a. Neutilizabil la temp. înaltă : oțel-Cr, plumb, cupru, bronz, tombac, metal monel, nichel, argint, platină.
b. Utilizabil la temp. de fierbere (445°) : aluminiu, fontă silicioasă, thermisilid (parțial atacat), crom, aur, email.
c. Utilizabil pentru sulf topit (114°): cele dela *b* și fer, fontă, oțel-Cr, V2A, V4A, remanite, zinc, silumin, haveg (până la 130°).

Zinc

Neutilizabil : V2A (peste 500°), thermisilid (peste 500°), remanite, aur.

Alamă

Utilizabil : fer, oțel cu 20 % Cr, crom.

Bronz

Neutilizabil : fer.

IX. Diverse

Mortar și ciment

1. Neutilizabil : zinc, plumb, cupru, aluminiu.
2. Utilizabil : fer. staniu.

Scanned with OKEN Scanner

B. SUBSTANŢE ORGANICE

I. Gaze

Gaz de luminat

1. Neutilizabil: cupru.
2. Utilizabil: fer (se poate coroda din cauza substanţelor străine din gazul de luminat), aluminiu, metal monel, silumin, email, cauciuc, haveg, mase plastice, beton.

Acetilenă

Pericol de explozie prin formare de acetiluri: cupru, tombac, mercur, argint.

a. Neutilizabil la temp. înaltă: fer, nichel, platină, cauciuc (dar utilizabil la temp ordinară).

b. Utilizabil: oţel-Cr-Ni, oţel-Cr-Mo, oţel-Cr-Al-Si, aluminiu, staniu, fontă silicioasă, niresist, contracid, aliaje Cu-Ni, argentan, email (până la 450°).

II. Hidrocarburi

Neutilizabil: ebonită, mortar, beton (protejare cu fluosilicaţi, sticlă solubilă, silicat de etil).

Ţiţei

a. Pentru distilare şi instalaţii de cracare, neutilizabil: zinc, cupru, aluminiu, aliaje Ni-Cr.

b. Pentru distilare şi instalaţii de cracare, utilizabil (deşi parţial atacat): oţel-Cr-Mo-V, oţel Al-Cr-Ni, plumb, staniu, bronz, bronz de aluminiu, alamă-navală, aliaje Cu-Si, metal monel, crom.

c. Utilizabil la temp. ordinară: cele dela *b* şi fer, aluminiu, haveg, lemn, buna.

Gudron de cărbuni

1. Neutilizabil: fer (atacat mai ales la distilare).
2. Utilizabil la temp. înaltă: plumb, sicromal, nichrotherm, ferrotherm, oţel turnat special (conţinut în Cu).
3. Utilizabil la temp. ordinară: plumb, aluminiu (atacat de cresoli şi fenoli).

Benzen

1. Neutilizabil: cauciuc, nitroceluloză, policlorură de vinil.
2. Utilizabil: aluminiu (în absenţă de apă şi alcool), fer, oţel Cr-Ni, fontă silicioasă, cupru (în absenţă de sulf), alamă, bronz, contracid, aliaje Cr-Fe-Ni, Cr-Ni, metal monel, argint, staniu, email.

Parafină, ceresină

Utilizabil: aluminiu (şi la temp. înaltă în prezenţă de acizi organici slabi).

III. Alcooli, fenoli, aldehide, cetone, esteri, eteri

Alcool metilic

Utilizabil pentru orice concentraţie şi temp.: V2A, V17F, remanite, aluminiu (atacat la conc. de 75 %), fontă silicioasă, niresist, cupru, alamă, bronz, contracid, argint, email, haveg (până la 130°).
Utilizabil pentru armături, pompe, rezervoare: fer.

Scanned with OKEN Scanner

Alcool etilic

a. Pentru alcool brut, neutilizabil : fer, aluminiu.
b. Pentru alcool rafinat (orice concentraţie), utilizabil : oţel-Cr, remanite, V2A, V4A, cupru, aluminiu (în absenţă de apă), elektron, nichel, alamă, bronz, contracid, metal monel, argint, email, cauciuc (până la 70°), haveg, lemn.
c. Pentru concentraţii mari utilizabil : cele dela *b* şi fer.

Alcooli superiori

Utilizabil : aluminiu.

Glicerină

a. Atacat : alamă.
b. Utilizabil pentru orice concentraţie : oţel V2A, V17F, remanite, cupru, aluminiu, metal monel.

Fenoli

a. Atacat : fer, cupru, plumb, haveg, cauciuc.
b. Fenoli şi cresoli, anhidri :
1. La temp. de fierbere, utilizabil : V2A, V4A, remanite, email.
2. Până la temp. de fierbere utilizabil : cele dela b_1 şi oţel-Cr, aluminiu.

c. Fenol—soluţie apoasă :
1. La temp. înaltă, utilizabil : thermisilid, aluminiu, silumin.
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela c_1 şi alamă, stellit (până la 5%), staniu (până la 0,5%).

d. Pentru fenoli şi cresoli, utilizabil în general : aliaje Cu-Ni, nichel, metal monel, crom.
e. Pentru resorcină, pirogalol, naftol, utilizabil: aluminiu (chiar la temp. înaltă).

Formaldehidă — soluţie apoasă

1. Neutilizabil : fer, beton (protejare cu asfalt).
2. Utilizabil : oţel-Cr, V2A, V4A (la 100°), remanite, cupru, aluminiu (în absenţă de acid formic şi la temp. joasă), metal monel, haveg, lemn de fag.

Acetaldehidă

Utilizabil : aluminiu.

Crotonaldehidă

Utilizabil la temp. ordinară : aluminiu, silumin.

Aldehide aromatice

1. Neutilizabil : plumb, cupru, cobalt, nichel.
2. Utilizabil până la 50% la temp. înaltă : aluminiu, oţel Cr-Ni, email.

Acetonă

1. Neutilizabil : mase plastice.
2. Utilizabil : fer, aluminiu, elektron, cupru, alamă, bronz de aluminiu, nichel, metal monel.

Esteri

a. Acetat de etil :
Utilizabil la temp. înaltă : aluminiu, fer, oţel-Cr-Ni, fontă silicioasă, bronz, nichel, contracid, metal monel, argint, staniu, email.
b. Acetat de amil :
Utilizabil la temp. ordinară : aluminiu.

Scanned with OKEN Scanner

c. Oxalat de etil :
Utilizabil şi la temp. înaltă : aluminiu.
d. Acetat de butil :
Utilizabil : fer, oţel Cr-Ni, fontă silicioasă, cupru, bronz, alamă, nichel, aliaje Cr-Ni, metal monel, argint, email, aluminiu (la temp. ordinară).

Eteri

1. Neutilizabil : mase plastice.
2. Utilizabil : aluminiu (în absenţa acizilor), metale uşoare, plumb, fer, oţel special, cupru, alamă, bronz, aliaje Cr-Ni, metal monel, argint, email.

IV. Acizi, anhidride, cloruri acide

Utilizabil în general : sticlă, cuarţ, porţelan, gresie.

Acid formic

Neutilizabil : fer, oţel-Cr, metal monel, email, beton, cauciuc.
a. Pentru soluţii concentrate :
1. La temp. înaltă, utilizabil : remanite 1218, V4A şi V2A (parţial atacat), thermisilid E, cupru (în absenţă de aer), bronz (până la 85%), crom, niresist, argint.
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_1 şi silumin, nichel (în absenţă de oxigen).

b. Pentru soluţii diluate :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela a_1 (afară de thermisilid E) şi stellit (până al 10%), haveg (până la 40%), ebonită (până la 20% şi 100°).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a, b_1 şi aluminiu.

Acid acetic

Coroziunea creşte cu temperatura ; creşte cu concentraţia până la un maxim apoi scade. Acidul acetic anhidru (glacial) se comportă deosebit.
Neutilizabil : fer, alamă, email, cauciuc, beton.
a. Pentru acid acetic glacial :
1. Neutilizabil : aluminiu, haveg.
2. Utilizabil : V4A şi remanite 1218 (la 200° parţial atacat), thermisilid E.

b. Pentru concentraţii peste 90% :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela a_2 şi cupru (în absenţă de aer), aluminiu, stellit, argint, contracid, email, ebonită (până la 80°).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_2, b_1 şi oţel-Cr, V2A, thermisilid, plumb (cu 3% Sn), staniu (în bsenţă de aer), metal monel, lemn.

c. Pentru concentraţii 50...80% :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela a_2, b_1 (afară de aluminiu) şi oţel-Cr-Mo, bronz de aluminiu, haveg (până la 100°).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_2, b şi d_1 (afară de oţel-Cr).

d. Pentru concentraţii mici :
1. La temp. înaltă, utilizabil : cele dela a_2, b_1, c_1 (afară de aluminiu) şi bronz (până la 33%, pentru armături), aliaje Ni-Cr-Fe (până la 10%), ebonită (până la 30% şi 100°).
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_2, b, c, d_1 (afară de oţel-Cr) şi nichel (până la 1%), aliaje Cr-Ni (până la 50%).

Pentru rezervoare (orice concentraţie) : aluminiu, lemn (sub 80%).
Pentru aparate de distilare : cupru, fontă.
Pentru condensatori : cupru.
Pentru scopuri alimentare : argint.

Scanned with OKEN Scanner

Acid mono- şi triclor-acetic

1. Neutilizabil: fer, oţel-Cr, oţel-Cr-Ni, cupru, crom, aluminiu, silumin, plumb, alamă, nichel, staniu, ebonită.
2. Utilizabil: stellit (până la 10% şi 20%).

Acizi superiori (anhidri)

La temp. ridicată, atacat: fer, beton, aluminiu.
Utilizabil: V4A (până la 350°), ferosiliciu, cupru, bronz fosforos, aliaje Cu-Si, aluminiu (numai în prezenţa apei), nichel, metal monel, argint.

Acid oxalic — soluţie apoasă

a. Atacat: fer, crom, aluminiu, silumin.
b. Pentru soluţii concentrate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: thermisilid, aliaje Cr-Fe-Ni, contracid, argint, email, haveg, cauciuc.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela b_1 şi remanite, aluminiu, plumb, nichel, beton, lemn (rezervoare).

c. Pentru soluţii diluate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela b_1 şi stellit şi niresist (până la 5%).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *b*, c_1 şi oţel-Cu, V2A, metal monel.

Acid lactic — soluţie apoasă

a. Atacat: fer, oţel-Cr, alamă, crom, aluminiu (la temp. înaltă), beton.
b. Utilizabil la temp. înaltă: V4A, remanite 1218, thermisilid, cupru (până la 1%), stellit, contracid, argint, email, haveg (până la 130°).
c. Utilizabil la temp. ordinară: cele dela *b* şi V2A, oţel-Cr-Mo, aluminiu, nichel (parţial atacat), metal monel (până la 5%), silumin (până la 80%), fontă silicioasă, cauciuc, mase plastice, lemn (rezervoare).

Acid tartric — soluţie apoasă

a. Atacat: fer, oţel-Cr, email, aluminiu, cupru.
b. Pentru soluţii concentrate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: V2A, V4A, remanite, argint, staniu, thermisilid ebonită, haveg.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela b_1 şi oţel-Cr, fontă silicioasă, bronz, bronz de aluminiu, beton, lemn.

c. Pentru soluţii diluate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela b_1.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *b*, c_1 şi aliaje Cu-Ni (până la 5%), aluminiu, metal monel (până la 5%) nichel (până la 0,5%).

Acid citric — soluţie apoasă

a. Atacat: fer, plumb, staniu (în prezenţă de aer), crom, aluminiu, email.
b. Pentru soluţii concentrate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: V4A şi remanite (până la 140°), thermisilid E, haveg, contracid, lemn.
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela b_1 şi oţel Cr-Mo, V2A (până la 80°), aluminiu, metal monel (în absenţă de aer), aliaje Ni-Cr, fontă silicioasă, bronz de fosfor, staniu (în absenţă de aer).

c. Pentru soluţii diluate:
1. La temp. înaltă, utilizabil: cele dela b_1 şi V2A (până la 15%), aluminiu, stellit (până la 10%).
2. La temp. ordinară, utilizabil: cele dela *b*, c_1, iar până la 5%: alamă, bronzuri de P, Mn, Al, aliaje Cu-Ni, Ni-Cr-Fe, silumin.

Scanned with OKEN Scanner

Acid salicilic

a. Atacat : fer.
b. Pentru soluţii apoase :
1. Neutilizabil : aluminiu.
2. Utilizabil : oţel VF, VA, plumb, cupru, nichel, contracid, metal monel, argint, staniu, email, lemn, cauciuc, mase plastice.
c. Pentru acid solid, utilizabil : aluminiu.

Acid galic — soluţie apoasă

a. Atacat : fer.
b. Pentru soluţii concentrate la temp. de fierbere, utilizabil : V2A, V4A, remanite, thermisilid, contracid, argint, email, haveg.
c. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *b* şi aluminiu, aliaje de Al, fontă silicioasă, lemn, cauciuc.

Acid tanic (tanin) — soluţie apoasă

a. La temp. înaltă, atacat : oţel-Cr, fer, plumb.
b. La temp. înaltă, utilizabil : V2A, V4A, remanite, thermisilid, aliaje Cr-Fe-Ni, Cr-Ni, contracid, metal monel, argint, email, haveg.
c. Pentru soluţii apoase, utilizabil : cele dela *b* şi aluminiu, fontă silicioasă, lemn cauciuc.

Acid benzoic

a. La temp. înaltă, utilizabil :
1. Până la 250° : aluminiu, nichel, metal monel (parţial atacat), argint, email.
2. Pentru topituri (121°) : cele dela a_1 şi ferosiliciu, alamă.
b. Pentru soluţii apoase :
1. Atacat : fer.
2. Utilizabil : oţel-Cr, V2A, remanite, haveg, cauciuc.

Acid benzen-sulfonic

a. Neutilizabil : aluminiu, silumin, fer, oţel-Cr-Ni, alamă.
b. Utilizabil : email, fontă silicioasă (până la 20°).

Anhidridă acetică

a. Neutilizabil : haveg, beton.
b. Utilizabil la temp. înaltă : V2A, V4A, remanite, cupru (parţial atacat), bronz, aluminiu (până la 500°), niresist, contracid, staniu, email.
c. Utilizabil la temp. ordinară : cele dela *b* şi fer (pentru rezervoare, deşi atacat puţin), metal monel (pentru centrifuge).

Clorură de acetil

Utilizabil chiar la temp. înaltă deşi parţial atacat : V2A, V4A, remanite 1880 SS.

Clorură de benzoil

a. In absenţă de apă, la temp. ordinară, utilizabil : aluminiu, fontă (parţial atacată).
b. Umedă şi la temp. înaltă, utilizabil : plumb (puţin atacat).

V. Nitroderivaţi

Nitrobenzen

Utilizabil la temp. ordinară : aluminiu, fer (rezervoare).

Scanned with OKEN Scanner

p-Nitro-fenol

1. Atacat : cupru, aluminiu, plumb.
2. Utilizabil : fontă silicioasă, email, cauciuc, mase plastice.

VI. Amine

Trimetil-amină

Neutilizabil : aluminiu.

Anilină, toluidină

1. Neutilizabil : cupru, alamă, bronz, aluminiu, cauciuc, mase plastice.
2. Utilizabil la temp. înaltă : silumin, oţel inoxidabil, email.
3. Utilizabil la temp. ordinară : fer, aluminiu.

VII. Derivaţi halogenaţi

Fosgen

Utilizabil : fer, zinc, aluminiu, haveg.

Clorură de etil

1. La temp. de fierbere, atacat : fer.
2. La temp. de fierbere, utilizabil : remanite, aluminiu, lautal, silumin, haveg.

Clorură de metilenă

Utilizabil, la fierbere umed : V2A, haveg.

Clorură de etilenă

Utilizabil la fierbere : plumb, aluminiu, mai puţin bune : fer, cupru, haveg.

Bromură de etilenă

Utilizabil : aluminiu, haveg.

Cloroform

Neutilizabil pentru produsul umed : fer, cauciuc.

Tetraclorură de carbon

a. Umedă :
1. La temp. de fierbere, utilizabil : metal monel, argint, email, haveg.
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela a_1 şi fer (parţial atacat), aliaje Cu-Ni, nichel, aluminiu, silumin.
3. Neutilizabil : cauciuc.

b. Uscată :
1. La temp. de fierbere, utilizabil : cele dela *a* (afară de aluminiu) şi oţel-Cr, V2A, remanite, thermisilid, plumb, cupru, alamă, bronz, staniu.
2. La temp. ordinară, utilizabil : cele dela *a*, b_1 şi electron.

Tetraclor-etan

a. Neutilizabil : aluminiu.
b. Utilizabil la temp. înaltă : fer, plumb, nichel.
c. Utilizabil la temp. ordinară : cele dela *b* şi cupru.

Scanned with OKEN Scanner

Tricloretilenă

a. Neutilizabil : cauciuc.
b. Umedă, utilizabil :
La temp. de fierbere şi temp. ordinară : fer (parţial atacat), V2A, remanite, cupru, aluminiu, plumb şi staniu (parţial atacat), nichel, metal monel, argint, email, haveg.
c. Uscată, utilizabil : silumin, bronz, aluminiu.

VIII. **Diverse**

Sulfură de carbon

a. Neutilizabil : cupru, alamă, cauciuc, haveg.
b. Pentru vapori la temp. înaltă, neutilizabil : platină.
c. La temp. de fierbere, utilizabil : fer, aluminiu, argint.

Xantogenaţi

1. Neutilizabil : cupru, alamă, tombac, bronz.
2. Utilizabil : plumb (20°), fer, niresist, metal monel, email, sticlă, cauciuc, mase plastice.

Răşini (colofoniu)

Utilizabil pentru cazane de topire etc. : fer, cupru, aluminiu, nichel.

Ulei de in

Utilizabil : V2A, cupru, aluminiu (până la 300°).

Furfurol

Utilizabil : aluminiu, V2A.

Cleiuri animale şi gelatină

1. Atacat : fer, cupru (în soluţii acide).
2. Utilizabil : remanite, staniu, bronz, bronz de aluminiu, aluminiu (la 80°), metal monel, argint, nichel, email, lemn de molift.

Soluţii de zahăr

1. Atacat : fer.
2. Utilizabil : remanite, aluminiu.

IX-6-b. Rezistenţa la coroziune a oţelurilor inoxidabile Cr-Ni

In această tabelă s'a trecut rezistenţa la coroziune a oţelurilor Cr-Ni cele mai obişnuite, faţă de diferiţi agenţi chimici. Cifrele din cele trei coloane reprezintă pierderea în greutate în g/m²/oră.

0 reprezintă o pierdere până la 0,1 g/m²/oră
1 „ „ „ de 0,1...1,0 g/m²/oră
2 „ „ „ de 1,0...10,0 g/m²/oră
3 „ „ „ peste 10,0 g/m²/oră

Cifrele însoţite de o steluţă arată că materialul poate fi folosit chiar fără răcire în apă după sudură.

S'a însemnat

oţel I 18 % Cr, 8 % Ni (V2A)
oţel II 18 % Cr, 8 % Ni + Mo (V4A)
oţel III 18 % Cr, 8 % Ni + Mo + Cu (V6A)

Scanned with OKEN Scanner

IX-6-b (continuare)

Agent de corodare	Temp.	Oțel I	Oțel II	Oțel III
Abur, orice temp.		0*	0*	0*
Acetic, acid CH_3COOH 10 % $d = 1{,}01$	rece	0	0	0
	fierbere	0	0	0
Acetic, acid 50 % $d = 1{,}06$	rece	0	0	0
	fierbere	2	0	1
Acetic, acid 80 % $d = 1{,}07$	rece	0	0	0
	fierbere	2	1	1
Acetic, acid glacial $d = 1{,}05$	rece	0	0	0
	fierbere	1	0	0
Acetică, anhidridă $(CH_3)_2C_2O_3$	rece și fierbere	0	0	0
Acetonă CH_3COCH_3	rece și fierbere	0*	0*	0*
Acizi grași, cu urme de H_2SO_4	cald	3	1	0
Aktivin	rece și fierbere	1	0	0
Alaun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sltie aq. 10 %	rece	0	0	0
	fierbere	2	1	0
Aluminiu, acetat $Al(C_2H_3O_2)_3$ sltie aq. sat.	rece și fierbere	0	0	0
Aluminiu, sulfat $Al_2(SO_4)_3$ sltie aq. 10 %	rece	0	0	0
	fierbere	3	1	0
Amestec nitrant 99 % HNO_3 + 1 % H_2SO_4	rece și 50 °C	0	0	0
Amestec nitrant 90 % HNO_3 + 10 % H_2SO_4	rece și 50 °C	0	0	0
Amestec nitrant 50 % HNO_3 + 50 % H_2SO_4	rece și 50 °C	0	0	0
Amestec nitrant 15 % HNO_3 + 20 % H_2SO_4 + + 65 % H_2O	rece și 50 °C	0	0	0
Amestec nitrant 38 % HNO_3 + 60 % H_2SO_4 + + 2 % H_2O	rece și 50 °C	0	0	0
Amoniac NH_3, sltie aq. orice conc.	rece și fierbere	C*	C*	C*
Amoniu, carbonat $(NH_4)_2CO_3$ sltie aq. sat.	rece și fierbere	0*	0*	0*
Amoniu, clorură NH_4Cl sltie aq. 25 %	rece	1	0	0
	fierbere	2	1	1
Amoniu, nitrat NH_4NO_3 sltie aq. sat.	rece și fierbere	0*	0*	0*
Amoniu, perclorat NH_4ClO_4 sltie aq. 10 %	rece și fierbere	0*	0*	0*
Amoniu, sulfat $(NH_4)_2SO_4$ sltie aq. orice conc.	rece și fierbere	0	0	0
Amoniu, sulfit $(NH_4)_2SO_3$ sltie aq. conc.	rece și fierbere	0	0	0
Apă H_2O	rece și fierbere	0*	0*	0*

Scanned with OKEN Scanner

IX-6-b (continuare)

Agent de corodare	Temp.	Oţel I	Oţel II	Oţel III
Apă de clor			1	
Apă de infiltraţie (acidă)	rece	0	0	0
Apă de mare	rece	0*	0*	0*
	fierbere	0	0	0
Apă oxigenată H_2O_2 33%	rece şi cald	0*	0*	0*
Argint, nitrat $AgNO_3$ sl̦ţie aq. 10%	rece şi fierbere	0	0	0
Atmosferică, coroziune		0*	0*	0*
Atmosferică, corosiune (marină)		0	0	0
Azotic, acid HNO_3 dil. 1 : 10, $d = 1{,}04$	rece şi fierbere	0	0	0
Azotic, acid HNO_3 dil. 1 : 1, $d = 1{,}20$	rece şi fierbere	0	0	0
Azotic, acid HNO_3 conc. $d = 1{,}40$	rece	0	0	0
	fierbere	1	1	1
Azotic, acid HNO_3 conc. fumans $d = 1{,}53$	rece şi 60 °C	1	0	
Benzen, C_6H_6	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Benzină	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Benzoic, acid orice conc.	rece	0*	0*	0*
	fierbere	0	0	0
Bioxid de carbon CO_2 uscat şi umed	rece	0*	0*	0*
	cald	0	0	0
Bioxid de sulf, SO_2,-gaz	20...100°C	0	0	
	100...500°	2	0	
Boric, acid, H_3BO_3, orice conc.	rece	0*	0*	0*
	fierbere	0*	0*	0*
Brom Br_2		3	3	3
Butiric, acid $C_4H_8O_2$, $d = 0{,}96$	rece	0	0	0
	fierbere	2	0	0
Calciu, bisulfit $Ca(HSO_3)_2$ sl̦ţie aq. $d = 1{,}044$	rece	0	0	
	fierbere		0	
Calciu, clorură $CaCl_2$ sl̦ţie aq. rece sat.	rece şi fierbere		0	
Calciu, hidroxid $Ca(OH)_2$	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Calciu, hipoclorit $Ca(OCl)_2$ sl̦ţie aq., $d = 1{,}035$	rece şi 40 °C		1	
Carnalită $MgCl_2 \cdot KCl$ sl̦ţie sat.	rece şi fierbere		0	
Citric, acid 25...50%	rece	0	0	0
	fierbere	2	1	0
Citric, acid 5% la 3 atm	140 °C		1	0
Clor, gaz uscat		0	0	0
Clor, gaz umed		3	3	3

IX-6-b (continuare)

Agent de corodare	Temp.	Oţel I	Oţel II	Oţel III
Cloroform $CHCl_3$	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Clorură de acetil CH_3COCl	rece şi fierbere	1	0	0
Clorură de etil C_2H_5Cl	rece şi fierbere	0	0	0
Clorură de metilenă CH_2Cl_2	rece şi fierbere	0	0	0
mono-Clorură de sulf S_2Cl_2	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Creosot	rece şi fierbere	0	0	0
Cromic, acid CrO_3 sltie aq. 10%, $d = 1,07$	rece	0	0	0
	fierbere	1	0	0
Cupru, acetat $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ sltie aq.	rece şi fierbere	0	0	0
Cupru, nitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sltie aq. 50%	rece	0*	0*	0*
	fierbere	0	0	0
Cupru, sulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ orice conc.	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Diazotare, băi de (slab acide)	rece şi cald	3	2	0
Dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Etilic, alcool C_2H_5OH	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Etilic, eter $C_2H_5OC_2H_5$	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Fenol C_6H_5OH, brut	fierbere	0	0	0
Fer, clorură $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ sltie aq. 30%	rece şi fierbere	3	3	3
Fer, nitrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sltie aq.	rece şi fierbere	0	0	0
Fer, sulfat $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sltie aq.	rece şi fierbere	0	0	0
Fer, sulfat $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ sltie aq.	rece şi fierbere	0	0	0
Fluorhidric, acid HF	rece şi fierbere	3	3	3
Fluosilicic, acid $H_2[SiF_6]$, vapori	100 °C	0	0	0
Formic, acid CH_2O_2, 10% $d = 1,02$	rece	0	0	0
	fierbere	2	1	1
Formic, acid CH_2O_2, 50% $d = 1,12$	rece	0	0	0
	fierbere	3	1	1
Formic, acid CH_2O_2, 80% $d = 1,18$	rece	0	0	0
	fierbere	3	1	1
Formic, acid CH_2O_2 conc. $d = 1,22$	rece	0	0	0
	fierbere	1	0	0

Scanned with OKEN Scanner

IX-6-b (continuare)

Agent de corodare	Temp.	Oţel I	Oţel II	Oţel III
Formică, aldehidă CH_2O sltie aq. 40 %	rece şi fierbere	0	0	0
Fosforic, acid H_3PO_4 1...45 % $d = 1...1,3$	rece	0	0	0
	fierbere	2	1	1
Fosforic, acid H_3PO_4 80 % $d = 1,64$	60 °C	2	1	0
	110 °C	3	2	1
Fosforică, anhidridă P_2O_5 uscată şi umedă	20 °C	1	0	0
Galic, acid $C_6H_2(OH)_3COOH$ sltie sat. la 100 °C	rece şi fierbere	0	0	0
Glicerină $C_3H_8O_3$	rece şi cald	0*	0*	0*
Hidrazină, sulfat $(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ sltie aq. 10 %	fierbere	2	2	1
Hidrogen sulfurat H_2S uscat	până la 200 °C	0	0	0
Hidroxilamină, sulfat $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ sltie aq. 10 %	rece şi fierbere	0	0	0
Hipocloriţi până la max. 20 g Cl/l	rece şi 40 °C		1	
Iod J_2 uscat	rece	1	0	
Iodoform CHJ_3	rece	0*	0*	0*
Iodoform, vapori	60 °C	0*	0*	0*
Lactic, acid $C_3H_6O_3$, 1,5 %	rece şi fierbere	0	0	0
Leşii sulfitice	rece	0	0	
Magneziu, sulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sltie aq. conc.	rece şi fierbere	0	0	0
Mangan, clorură $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ sltie aq 50 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Mercur Hg	20 °C şi 50 °C	0*	0*	0*
Mercur, clorură $HgCl_2$ sltie aq 0,1 %	rece şi fierbere		0	
Metilic, alcool CH_3OH	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Oleic, acid $C_{18}H_{34}O_2$	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Oţet	rece	0	0	0
	fierbere	1	0	0
Oxalic, acid $C_2H_2O_4$ 10 %	rece	0	0	0
	fierbere	2	2	1
Oxalic, acid 25 %	fierbere	2	2	1
Oxalic, acid 50 %	fierbere	2	2	1
Parafină	topită	0*	0*	0*
Plumb, acetat $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	rece	0	0	0
	fierbere	1	0	0
Plumb, acetat bazic sltie aq. orice conc.	rece şi fierbere	0	0	0
Potasiu, bicromat $K_2Cr_2O_7$ sltie aq. 25 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*

Scanned with OKEN Scanner

IX-6-b (continuare)

Agent de corodare	Temp.	Oţel I	Oţel II	Oţel III
Potasiu, bitartrat $C_4H_5KO_6$ sltie aq. sat. la 100°	rece	0	0	0
	fierbere	2	1	0
Potasiu, carbonat K_2CO_3 sltie aq. 50 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Potasiu, clorat $KClO_3$ sltie aq. sat. la 100 °C . .	fierbere	0*	0*	0*
Potasiu, clorură KCl sltie aq.	rece şi fierbere		0	
Potasiu-crom, sulfat $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sltie aq. $d = 1{,}6$	rece	1	0	0
	fierbere	3	2	1
Potasiu, fericianură $K_3Fe(CN)_6$ sltie aq.	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Potasiu, hidroxid KOH sltie aq. 27 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Potasiu, hidroxid KOH sltie aq. 50 %	rece	0*	0*	
	fierbere	2*	0*	
Potasiu, hidroxid KOH topit	360 °C	3*	3*	3*
Potasiu, iodură KJ, sltie aq. conc.	rece şi fierbere		0	
Potasiu, nitrat KNO_3 sltie aq. conc.	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Potasiu, nitrat KNO_3 topit	550 °C	0	0	0
Potasiu, permanganat $KMnO_4$ sltie aq. 10 % . .	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Săpunuri, topite		0*	0*	0*
Sodiu, carbonat Na_2CO_3 sltie aq. sat. la rece . .	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, carbonat Na_2CO_3, topit	900 °C	3	3	3
Sodiu, clorură	rece şi cald		0	
Sodiu, hidroxid NaOH sltie aq. 20 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, hidroxid NaOH sltie aq. 34 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, nitrat $NaNO_3$ sltie aq. conc.	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, nitrat $NaNO_3$, topit	360 °C	0*	0*	0*
Sodiu, perclorat $NaClO_4$ sltie aq. 10 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, peroxid Na_2O_2 sltie aq. 10 %	rece şi cald	0*	0*	0*
Sodiu, sulfat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sltie aq. sat. la rece	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, sulfit $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ sltie aq. 25 %	rece şi fierbere	0	0	0
Sodiu, sulfură $Na_2S \cdot 9H_2O$ sltie aq. 20 %	rece şi fierbere	0*	0*	0*
Sodiu, tiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sltie aq. 25 % . .	rece şi fierbere	0	0	0
Staniu, clorură $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ sltie aq. sat. la rece	50 °C	1	0	0
	fierbere	3	3	3

Agent de corodare	Temp.	Oţel I	Oţel II	Oţel III
Sticlă solubilă (silicat de K şi Na)	rece şi cald	0*	0*	0*
Sulfură de carbon CS_2	rece	0	0	0
Sulfuric, acid H_2SO_4 dil. 1 : 19, $d = 1{,}04$	rece	0	0	0
	fierbere	3	2	1
Sulfuric, acid dil. 1 : 9, $d = 1{,}084$	rece	2	0	0
	fierbere	3	3	2
Sulfuric, acid 1 : 1, $d = 1{,}42$	rece	3	0	0
	fierbere	3	3	3
Sulfuric, acid 9 : 1, $d = 1{,}82$	80 °C	2	2	1
Sulfuric, acid conc. $d = 1{,}84$	rece	0	0	0
	80 °C	2	1	1
Sulfuric, acid (11 % SO_3 liber) $d = 1{,}91$	rece	0	0	0
	80 °C	1	0	0
Sulfuric, acid (61 % SO_3) liber $d = 1{,}99$	rece	0	0	0
	80 °C	1	1	1
Sulfuros, acid H_2SO_3 slţie aq. sat. la rece	rece	0	0	0
Sulfuros, acid slţie aq. sat. la rece la 4...8 atm	135 °C		0	
	160 °C			
Tanic, acid slţie aq. orice conc.	rece	0*	0*	0*
	fierbere	0	0	0
Tartric, acid $C_4H_6O_6$ slţie aq. 10...50 %	rece	0	0	0
	fierbere	2	2	1
Tartric, acid slţie aq. sat. la 100°	fierbere	2	2	1
Tetraclorură de carbon CCl_4	rece şi fierbere	0	0	0
Tricloretilenă C_2HCl_3	rece	0	0	0
	fierbere	1	0	0
Ulei de in	rece şi cald	0*	0*	0*
Ulei de terebentină	rece şi cald	0*	0*	0*
Uleiuri minerale	rece şi cald	0*	0*	0*
Uleiuri vegetale	rece şi cald	0*	0*	0*
Vaselină	rece şi cald	0*	0*	0*
Zinc, clorură slţie aq. $d = 1{,}9...2{,}05$	45 °C şi fierbere	3	1	2
Zinc, sulfat $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ slţie aq. sat.	rece şi fierbere	0	0	0

IX-6-c. Prescripţii pentru utilizarea instrumentelor, în special a creuzetelor de platină

Platina are rezistenţă mare la acţiunea agenţilor chimici, punct de topire ridicat şi permite realizarea rapidă a unei greutăţi constante după calcinare. Datorită acestor calităţi, platina este un material deosebit de apreciat pentru confecţionarea aparatelor folosite în laboratorul de chimie analitică, în special creuzete, capsule şi electrozi. Rezistenţa platinei nu este însă totală. Nerespectarea unor anumite precauţii poate duce uşor la deteriorarea obiectelor de platină.

1. Orice încălzire a obiectelor de platină trebue efectuată exclusiv în flacăra oxidantă. Trebue neapărat evitat contactul platinei cu porţiunea reducătoare (conul interior), sau chiar numai cu limbile colorate ale flacării. Un asemenea contact provoacă formarea carburii de platină, un material fragil care dă uşor naştere la crăpături. Pierderea luciului iniţial al creuzetelor de platină se datoreşte adesea formării unui asemenea strat de carbură; aceasta se recunoaşte uneori prin structura ei cristalină microscopică.

Se va evita încălzirea obiectelor de platină la o temperatură mai înaltă decât este necesar (de exemplu la suflător) din cauza pierderii de platină. Un creuzet de 20 grame pierde 0,1 mg pe oră, la calcinarea pe un bec Teclu puternic. Se recomandă cât mai mult posibil încălzirea în cuptoare electrice.

Se recomandă cântărirea creuzetului gol, după terminarea analizei, spre a se ţine seama eventual de pierderea în greutate.

2. Cele mai multe metale formează cu uşurinţă aliaje uşor fuzibile cu platina şi deaceea ele nu pot fi calcinate în creuzete de platină. Asemenea aliaje se formează cu atât mai uşor, cu cât punctul de topire al metalului este mai scăzut. Plumbul, staniul şi antimoniul sunt deci mai periculoase decât, de exemplu, ferul. Cu metale uşor fuzibile, formarea aliajului poate avea loc chiar la temperaturi joase, începând dela 400°.

Nu se vor calcina în creuzete de platină oxizii sau alte combinaţii ale metalelor grele, care se reduc uşor sau pun în libertate metalul la calcinare, cum sunt sărurile şi oxizii de plumb, staniu, bismut, antimoniu, mercur, argint, cupru etc.

Se va evita contactul între platina incandescentă şi plăci sau triunghiuri de fer. Pentru a apuca obiecte de platină incandescentă se vor folosi cleşti (de fer sau nichel) prevăzuţi cu papuci de platină.

3. Metaloizii, în stare liberă, şi anume halogenii, sulful, fosforul, arsenul, borul şi siliciul atacă uşor platina, deasemenea carbonul la o temperatură mai ridicată. Dintre aceştia, cel mai periculos este fosforul. Fireşte, fosforul liber nu se încălzeşte, în mod obişnuit, în vase de platină, dar urmele de fosfor care se pot produce prin reducere, la calcinarea fosfaţilor cu cărbune, sunt suficiente pentru a distruge imediat vasul. Deaceea, la calcinarea precipitatului de fosfat de magneziu şi amoniu, trebue să se respecte cu stricteţe prescripţiile de lucru. Acest precipitat se poate reduce nu numai prin cărbunele provenit din hârtia de filtru, dar şi prin gazele reducătoare ale flacării, precum şi prin amoniacul care se degajă la trecerea în pirofosfat sau care provine din fosfatul de amoniu înglobat, în cazul unei precipitări inadecvate (ceeace se constată din faptul că precipitatul nu este pulverulent-cristalin, ci aglomerat).

Siliciul elementar (ferosiliciul) atacă puternic platina. Deasemenea substanţe care, prin reducere, dau sulf.

4. Platina este atacată de halogeni sau de substanţe care dau naştere la halogeni, cum sunt apa regală şi amestecurile de acid clorhidric cu nitraţi, cromaţi, bioxid de mangan şi alţi oxidanţi. Clorura ferică acţionează deasemenea asupra platinei.

5. Sunt interzise topiturile cu oxizi şi hidroxizi ale metalelor alcaline şi cu peroxid de sodiu. Pentru asemenea topituri se folosesc creuzete de nichel sau argint. Deasemenea sunt interzise topiturile cu tiosulfaţi şi cianuri ale metalelor alcaline. Sunt permise topiturile cu carbonat de sodiu (amestecul de carbonat de sodiu şi potasiu atacă mai puternic platina) şi cu bisulfaţi alcalini (pirosulfaţi). Ultimii atacă mai mult decât carbonatul.

Scanned with OKEN Scanner

La topirea cu carbonat de sodiu a unor probe conţinând metale grele, se recomandă adăugarea unei mici cantităţi de nitrat de potasiu.

La răcire, se recomandă ca topitura să se întindă pe suprafaţa creuzetului. Este mai bine ca răcirea topiturii să se facă încet (deşi unele tratate recomandă răcire cu apă, care însă are un efect nociv). Se vor evita încercările de a îndepărta cu vergeaua de sticlă porţiunile mari de topituri de pe suprafaţa creuzetelor sau a capsulelor.

6. După o întrebuinţare îndelungată, obiectele de platină se acopăr cu depozite vizibile. Acestea favorizează formarea de crăpături şi trebue îndepărtate. Curăţirea se realizează :

a. prin fierbere cu acid clorhidric diluat, lipsit de acid azotic, sau cu acid azotic lipsit de acid clorhidric ;

b. prin topire cu carbonat de sodiu, pirosulfat de potasiu sau borax.

Urmele de Fe_2O_3 se îndepărtează cu acid clorhidric, căruia i se adaugă o cantitate mică de clorură stanoasă sau de staniu metalic.

Curăţirea prin metodele de mai sus, nu trebue repetată prea des, căci este însoţită de o pierdere de metal. In mod normal, curăţirea se face după 10...12 topituri. După curăţire, obiectele de platină se cântăresc, spre a se constata pierderea de greutate.

Se vor evita orice deformări şi îndoiri, care sunt puncte de atac pentru agenţii chimici. Deformările eventuale se îndreaptă numai pe calapoade de lemn, adaptate obiectului respectiv.

Corodarea platinei, prin agenţi chimici, depinde de natura suprafeţei şi este mai mică dacă suprafaţa este lucie. Polizarea suprafeţei se face cu nisip de mare, cernut prin sita cu ochiuri de 0,1 mm. Nisipul se amestecă cu apă şi se apasă încet cu degetul pe suprafaţa metalului, până la apariţia luciului metalic (folosindu-se eventual calapodul).

IX-7. BĂI DE INCĂLZIRE ŞI LICHIDE PURTĂTOARE DE CĂLDURĂ

IX-7-a. Lichide pentru băi de încălzire

	Temp. maximă de utilizare °C		Temp. maximă de utilizare °C
Apă	circa 100	10 părţi KNO_3+8,5	
Aburi.	100...300	părţi $NaNO_2$, se	
Ulei mineral	180	topeşte pe la 150°	400
Ulei de cilindru . . .	250	Aliaje cu p.t. scă-	
Acid sulfuric concentrat	230	zute (v. vol. I, tabela	
Tricresil-fosfat	200...300	II-4-h)	peste 250

IX-7-b. Lichide purtătoare de căldură

	p.t. °C	p.f. °C	Temp. de aprindere °C	Temp. maximă de utilizare sub presiune °C
Motorină	—	—	—	300
Glicerină	18	290	412	180
Bifenil	67	255,2	—	—
Difenil-eter	27	259	—	—
Amestec : Bifenil+Difenil-eter*)	+12	258	~ 320	~ 350
Tetraclor-bifenil (48 % Cl)**) . .	—7	340	~ 700	~ 400

*) Amestec eutectic şi azeotropic : 73,5% difenil-eter+26,5% bifenil (Dowtherm).
**) Arochlor, Clophen.

Scanned with OKEN Scanner

IX-8. RECIPIENTE DE OŢEL PENTRU GAZE COMPRIMATE ŞI LICHEFIATE

IX-8-a. Conţinutul maxim admisibil al recipientelor de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate

Gaz lichefiat	Capacitate utilă, l/kg de gaz lichefiat	Gaz lichefiat	Capacitate utilă, l/kg de gaz lichefiat
Acid clorhidric	1,50	Clorură de metil	1,25
Amoniac (lichefiat)	1,86	Etan	3,3
Amoniac (disolvat)	1,25...1,30	Etilenă	3,5
Bioxid de carbon	1,34	Gaz din ulei	2,5
Bioxid de sulf	0,8	Hidrogen sulfurat	1,45
Butadienă	1,85	Propan	2,35
Butan	2,05	Propilenă	2,25
Clor	0,8		

IX-8-b. Presiunea maximă admisibilă în recipientele de oţel pentru gaze comprimate, la 15 °C

Gaz	atm	Gaz	atm
Acetilenă (disolvată)	15	Gaze permanente (oxigen, azot, hidrogen, gaze nobile, aer comprimat, oxid de carbon, metan, gaz de apă, gaz de luminat)	150 sau 200*)
Acetilenă (comprimată)	1,5		
Gaz din ulei	125		

*) După presiunea de încercare a recipientului

IX-8-c. Presiunea de probă pentru recipiente de gaze

Gaz	atm	Gaz	atm
Acid clorhidric	100	Clorură de metil	16
Amoniac (lichefiat)	30	Etan	95
Amoniac (disolvat), 40%	4	Etilenă	225
Amoniac (disolvat), 50%	9	Gaz din ulei	190
Bioxid de carbon	190	Gaze permanente	225
Bioxid de sulf	12	Hidrogen sulfurat	45
Butadienă	10	Propan	25
Butan	12	Propilenă	35
Clor	22		

Scanned with OKEN Scanner

IX-8-d. Conţinut util al cilindrilor de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate

Gaz	Presiune de lucru atm	Capacitate uzuală litri	Greutatea vasului gol kg	Conţinut de gaz după destindere m³	Conţinut util în: kg/m³ de gaz [1]) sau kg/kg de gaz [2])	Conţinut util în: kg/1000 kcal
Acetilenă (disolvată)	15	40	78	5,5 m³	14,2 [1])	1,0
Butan	—	—	12	13...14 kg	0,93 [2])	0,13
Hidrogen	150	40	75	6 m³	12,5 [1])	4,1
Metan	150	40	75	6 m³	12,5 [1])	1,3
Propan	25 (presiune de probă)	52	30	22,1 kg	1,36 [2])	0,28
Propan	25	30	28	15 kg	1,86 [2])	0,38
Propan	(presiune de probă)	75	50	30 kg	1,67 [2])	0,35

IX-8-e. Culori uzitate pentru cilindri de oţel

Gaz	Culoare	Gaz	Culoare
Acetilenă	galben	Diverse gaze combustibile	roşu
Azot	verde	Diverse gaze necombustibile	cenuşiu
Oxigen	albastru		

IX-8-f. Filete la recipientele de oţel pentru gaze comprimate şi lichefiate

Gaz	Felul filetului	Gaz	Felul filetului
Butan	filet de stânga	Azot	filet de dreapta
Clorură de etil	,, ,, ,,	Bioxid de carbon	,, ,, ,,
Clorură de metil	,, ,, ,,	Bioxid de sulf	,, ,, ,,
Hidrogen	,, ,, ,,	Clor	,, ,, ,,
Oxid de carbon	,, ,, ,,	Fosgen	,, ,, ,,
Propan	,, ,, ,,	Oxigen	,, ,, ,,
Aer comprimat	filet de dreapta	Protoxid de azot	,, ,, ,,
Amoniac	,, ,, ,,	Acetilenă	racord special

IX-9. SFATURI ŞI REŢETE PRACTICE DE LABORATOR

Alcool absolut

(pentru sinteze organice)

Trei litri alcool de 95% vol. şi 1 kg var nestins în bulgări se fierb cu reflux, cel mai bine într'un căzănel de cupru, pe baia de abur, timp de două ore. Se înlocueşte refrigerentul ascendent cu unul descendent şi se culege alcoolul într'un recipient care nu vine în contact direct cu aerul (tub cu var nestins). Randament: 2,6...2,7 litri.

Scanned with OKEN Scanner

Alcool purificat

Soluţiile de hidroxid de sodiu sau de potasiu în alcool obişnuit se colorează galben sau chiar brun, din cauza conţinutului acestuia în aldehidă. Pentru îndepărtarea acesteia, se tratează un litru de alcool cu 10 g hidroxid de potasiu şi 10 g zinc sau aluminiu în granule mici, se fierbe o oră cu reflux şi se distilă. Soluţiile preparate cu acest alcool nu se mai colorează.

Amestecuri răcitoare

v. tabelele VI-7-a.

Cerneală de scris pe sticlă

a. *Negru*. Sticlă solubilă: 1...2 grame; tuş chinezesc: 1 gram.
b. *Alb*. Sticlă solubilă: 3...4 grame; sulfat de bariu precipitat: 1 gram.
c. *Albastru*: o soluţie de 2 grame colofoniu, 0,1 grame albastru-metilen în 15 grame alcool se amestecă într'o soluţie de 3,5 grame borax în 25 grame apă.

Cerneală pentru marcat sticla

Sulfat de bariu	15 grame
Bifluorură de amoniu sau potasiu	15 „
Fluorură de sodiu	5 „
Sulfat de amoniu	10 „
Acid oxalic	8 „
Glicerină	35 „
Apă	12 „

Dacă este prea vâscoasă, se adaugă puţină apă. Se conservă într'un vas de gutapercă, sau într'o sticlă parafinată în interior. Se scrie cu o pensulă mică, eventual cu o peniţă nouă, sau cu un lemn ascuţit.

Ciment de litargă (pentru metale şi sticlă)

Se prepară litargă, prin încălzirea miniului pe flacără directă, într'o capsulă de porţelan sau pe o tablă de fer, până când culoarea trece în galben viu. Se amestecă 26 g litargă cu 10 cm³ glicerină diluată (două părţi glicerină pură, o parte apă). In timpul amestecării se degajă căldură şi cimentul începe să se întărească, deaceea trebue folosit imediat. După 24 de ore este foarte dur.

Ciment de oxid de cupru (pentru metale şi sticlă)

Se frământă oxid cupric, foarte fin pulverizat şi cernut, cu acid fosforic concentrat. Se solidifică repede.

Ciment pentru temperatură înaltă

Un amestec de 21 grame bioxid de mangan (piroluzită), 10 grame oxid de zinc, 2 grame borax, toate fin pulverizate, se amestecă în mojar cu sticlă solubilă până la consistenţa dorită.

Ciment rezistent la apă

Miniu	3 părţi
Litargă (proaspăt preparată din miniu prin încălzire)	7 părţi
Nisip foarte fin	10 părţi
Colofoniu pulbere fină	1 parte

Se macerează cu ulei de in fiert, până la consistenţa dorită.

Scanned with OKEN Scanner

Ciment „universal"

Patru părţi gips şi o parte gumă arabică fin pulverizată se amestecă intim cu o soluţie saturată la rece de borax. Cimentul aderă de sticlă, porţelan, piatră, os şi lemn şi devine tare ca marmora abia după 24...30 de ore.

Cimenturi pe bază de şelac

Se utilizează ori de câte ori este necesar un ciment rezistent faţă de apă şi când nu se poate utiliza cleiul obişnuit (gelatină).

a. Şelacul se poate aplica în stare topită sau în soluţie alcoolică. Topirea este însă însoţită de descompunere, iar soluţia alcoolică este prea diluată, astfel că aceste procedee nu se pot aplica pe scară mai mare.

b. Aşa numitul *ciment de Kholinsky* se obţine disolvând 60...80% şelac în 40...20% creozot dela distilarea lemnului de fag (se poate utiliza şi gudron de pin, nu însă gudron sau creozot de cărbune care nu disolvă şelacul). Disolvarea se face la 120...130°, până când amestecul este omogen. Proporţia dintre şelac şi creozot se poate varia astfel, încât (după răcire cu apă) cimentul să aibă consistenţa, respectiv duritatea voită. Cimentul se aplică topit, încălzindu-se suprafeţele care se lipesc; el se întăreşte la răcire. După preparare, cimentul se poate turna într'un mic jghiab de tablă, obţinându-se bastoane care se încălzesc la un cap în momentul folosirii. Cimentul este insolubil în benzină şi benzen, dar se disolvă în alcool care poate fi folosit pentru îndepărtarea sa.

Cimenturi rezistente la acizi

a. Se amestecă pulbere fină de asbest cu soluţie de silicat de sodiu (sticlă solubilă), până la consistenţa unei paste. Cimentul se întăreşte după o zi şi rezistă la acizii cei mai tari.

b. Sulfat de bariu patru părţi, pulbere de asbest o parte, sticlă solubilă până la consistenţa dorită. O reţetă similară, cu adaus de fluosilicat sau fluoborat de sodiu, dă un ciment aderent pe sticlă.

Curăţirea vaselor de sticlă, servind în analiza chimică

Se lasă vasele, timp de mai multe zile, cu un amestec obţinut din 35 cm^3 soluţie saturată de bicromat de sodiu, peste care se toarnă un litru acid sulfuric concentrat. A se evita contactul pielei şi al hainelor cu acest amestec.

Eter absolut pentru reacţii cu compuşi organo-magnezieni

Se spală trei litri eter comercial, într'o pâlnie cu robinet de 5 litri, cu 400 cm^3 soluţie concentrată de $CaCl_2$, apoi cu 100 cm^3 apă. Se decantează într'o sticlă şi se lasă timp de 5...7 zile peste 500 grame hidroxid de sodiu în foiţe sau granule mici. Se filtrează într'o sticlă perfect uscată şi se introduce sârmă de sodiu metalic (din circa 50 grame sodiu). Eterul este uscat în momentul când pe sodiu nu se mai degajă bule de hidrogen. Sodiul trebue să rămână curat, alb.

Hectograf

Pentru a obţine *pastă de hectograf* se lasă 60 grame gelatină, timp de două zile în apă rece, până se îmbibă la maxim; se stoarce cât mai bine de apă într'o cârpă rară şi se topeşte pe baia de apă; se prepară o soluţie de 15 grame gelatină în minim de apă, prin încălzire pe baia de apă; se amestecă cele două soluţii şi se adaugă 500 cm^3 glicerină; se amestecă bine, continuându-se încălzirea. Acest material este suficient pentru a obţine un strat de circa 1 cm grosime într'o tavă de 30/25 cm. Se ţine tava orizontală şi acoperită, până la solidificarea masei (şase ore). Dacă apar băşici de aer la suprafaţa acesteia, se îndepărtează cu un carton, atunci când masa este încă topită.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a obţine o *cerneală* violetă pentru hectograf, se disolvă 30 grame violet-cristalizat sau metil-violet în 200 cm³ apă caldă şi se adaugă 30 cm³ alcool, 15 cm³ glicerină şi câteva picături de fenol.

Hidrogen sulfurat

Se încălzesc slab trei părţi în greutate sulf cu o parte parafină şi se adaugă o cantitate de asbest în fibre, suficientă pentru a obţine o masă poroasă. Se umple pe jumătate o eprubetă largă, de sticlă rezistentă, cu această masă şi se face legătura cu un vas de siguranţă şi un tub pentru introdus gazul în lichide. La încălzirea eprubetei cu o flacără se obţine un curent continuu de H_2S. Când se opreşte încălzirea, degajarea de gaz încetează aproape momentan, spre a reîncepe la încălzire până la consumarea substanţelor.

Lacuri pentru dopuri de plută şi etichete

a. Se acoper 3...4 grame colodiu cu 25 cm³ alcool absolut, se lasă câteva ore pentru o bună îmbibare şi se adaugă 75 cm³ eter.

b. O soluţie de concentraţie mai mare se obţine disolvând 30 grame colodiu, într'un amestec cu următoarea compoziţie:

acetonă	100 cm³
acetat de amil	45 „
acetat de butil	15 „
acetat de etil	15 „
ulei de ricin (plastifiant)	1 „

Disolvarea durează circa două ore. Dacă soluţia este prea vâscoasă se adaugă încă disolvant.

c. Se disolvă deşeuri de celuloid (filme fotografice sau cinematografice, după îndepărtarea stratului de gelatină cu apă caldă; cozi de perii de dinţi) în acetonă sau mai bine într'un amestec de părţi egale de acetonă şi acetat de butil.

d. Se disolvă 20 grame acetat de vinil polimer într'un amestec de 75 cm³ toluen şi 25 cm³ alcool de 95%.

Etichetele destinate să fie conservate multă vreme într'un depozit de chimicale se vor scrie cu tuş; cerneala obişnuită se decolorează.

Legătura de piele a cărţilor, apărare contra mucegaiurilor

Într'o soluţie de 5% sulfat de cupru se înmoaie o cârpă moale curată. Se stoarce şi se lasă să se usuce. După uscare completă se freacă bine legătura cărţii cu această cârpă. O cârpă este suficientă pentru o sută de cărţi şi nu lasă nicio urmă pe piele.

Polii unei baterii, recunoaşterea polului negativ

Se disolvă 0,1 grame fenolftaleină în puţin alcool; se toarnă soluţia aceasta într'o soluţie de 1 gram clorură de potasiu în 10 cm³ apă. Cu această soluţie se udă hârtii de filtru şi se usucă. Pentru a recunoaşte polii unei baterii, se udă o fâşie din această hârtie şi se pune în contact cu cei doi electrozi. La polul negativ apare o culoare roşie intensă.

Răşină pentru legături de vid

Se topesc împreună cantităţi egale de colofoniu şi ceară, până se obţine un amestec omogen.

Răşină transparentă pentru legături de vid înaintat

Se încălzesc împreună, la 200°, timp de 24 de ore, cantităţi echimoleculare de anhidridă ftalică şi etilen-glicol. Răşina obţinută se înmoaie la 95...100° şi aderă bine de sticlă, cuarţ şi metal. Nu este modificată de apă, dar se disolvă încet în lichide organice.

Scanned with OKEN Scanner

Scoaterea dopurilor de sticlă înţepenite

Dacă fixarea dopului se datoreşte unor săruri încrustate, se toarnă puţină apă sau acid clorhidric diluat, lăsându-se timp ca aceasta să pătrundă între sticlă şi dop, sau se cufundă sticla, cu dopul în jos, într'un vas cu apă sau acid clorhidric, eventual încălzite. Se lasă câteva zile. Se loveşte dopul cu un ciocan de lemn. Se încălzeşte gâtul sticlei. Se înveleşte dopul într'o cârpă, se fixează într'o menghină şi se roteşte încet sticla ţinută deasemenea cu o cârpă.

Tăierea tuburilor groase de sticlă

Se crestează tubul cu o pilă în locul dorit. De o parte şi de alta a crestăturii se înfăşură tubul cu benzi de hârtie de filtru udă, late de circa 3 cm, groase de 1...2 mm, bine aplicate pe sticlă. Între cele două benzi rămâne sticla desvelită pe un spaţiu de 1...2 mm. Se încălzeşte locul acesta în flacăra ascuţită a unui suflător, până când tubul se sparge circular, curat.

Unsori pentru dopuri, şlifuri, exicatoare

a. Unsori cu cauciuc. Unsori excelente se obţin topind împreună într'o etuvă, la 140...150°, timp de mai multe zile (până la omogenizare) şi amestecând cât mai des, cauciuc natural cu vaselină filantă şi parafină moale (p.t. 35°). Proporţiile variază după consistenţa dorită. Se redau aici mai multe reţete (în părţi în greutate).

	Cauciuc	*Vaselină*	*Parafină*
Unsoare pentru vid înalt	6	5	1
Unsoare consistentă	6	7	1
Unsoare universală	10	18	1
Unsoare moale	1	4	2
Unsoare foarte moale	1	5	—

b. Unsoare cu stearat de aluminiu. Se obţine disolvând 50 grame stearat de aluminiu în 200 grame ulei mineral vâscos, prin încălzire la 150°.

c. Unsoare comună de exicatoare. Se prepară topind vaselină filantă cu parafină, în astfel de proporţii încât la răcire să se obţină consistenţa dorită. Se obţin rezultate bune topind ceară de albine cu terebentină (circa 1 : 1).

d. Unsori insolubile în lichide organice. Se poate utiliza glicerină. Dacă aceasta nu este destul de vâscoasă, se obţin rezultate bune cu o pastă obţinută din glicerină şi bentonită (argilă coloidală).

Vopsea neagră pentru mese de lemn

Soluţia I: 125 grame sulfat de cupru,
125 grame clorat de potasiu,
1000 grame apă.

Soluţia II: 150 grame ulei de anilină,
180 grame acid clorhidric concentrat,
1000 grame apă.

Masa de laborator trebue să fie perfect curată, fără grăsime sau vopsea, de preferinţă proaspăt dată la rindea. Se aplică soluţia I caldă, cu o pensulă; după uscare se aplică un al doilea strat; după uscare, se aplică în acelaşi mod două straturi din soluţia II. După uscare se spală excesul de chimicale cu apă şi săpun. După uscare se îmbibă lemnul cu ulei de in fiert, sau cu parafină topită caldă.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10. PROTECȚIA MUNCII. INTOXICAȚII ÎN LABORATOR ȘI ÎN FABRICI

IX-10-a. Intoxicații prin substanțe chimice

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
A. Gaze și vapori cu acțiune corosivă și iritantă asupra aparatului respirator			
Generalități :	Inflamarea și leziunile mucoaselor căilor respiratorii. Gazele toxice ușor solubile în apă (de ex. amoniac, acid clorhidric gazos) atacă mai ales căile respiratorii superioare; cele mai greu solubile în apă (fosgen, oxizi de azot, clor) acționează la nivelul plămânului și sunt deci mai periculoase. Multe gaze din această categorie au și acțiune iritantă asupra ochilor (lacrimogenc) și a mucoasei nazale. Toxicele din această clasă au o acțiune cumulativă : inhalarea unor concentrații mici într'un timp lung produce același efect ca inhalarea unor concentrații mari într'un timp scurt : produsul	Tuse puternică (uneori strănut și lăcrimare) apoi respirație grea, sufocare. La gazele cu acțiune în profunzime (fosgen, oxizi de azot, dimetil-sulfat) apare adesea o perioadă de latență, în care gazatul se simte bine, după care brusc sufocare puternică, cianoză, expectorație spumoasă gălbuie și pericol de asfixie prin edem pulmonar. In timpul convalescenței, de multe ori congestie pulmonară.	Pentru liniștirea tusei a se respira, scurtă vreme, vapori de alcool sau eter. In cazuri mai grave, evitarea oricărui efort fizic; *repaus absolut*, spre a reduce la minim efortul respirator. Transportul la spital, fără efort pentru bolnav. In caz de sufocație : inhalare de oxigen (dar fără folosirea aparatelor de respirație artificială !). In toate cazurile, măsura profilactică de căpetenie : o bună ventilație.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
Generalități (continuare)	dintre concentrație (c) și timp (t): $c.t. \cong$ constant („produs letal"). Un gaz este cu atât mai toxic, cu cât produsul letal este mai mic (v. tabela IX-10-c). Pentru dozele toxice, v. și tabela IX-10-b.		
1. Ozon	Iritant dar și toxic, cu acțiune centrală. Se produc și intoxicații cronice.	Iritarea mucoaselor mai ales a ochiului și nasului; tuse, sensație apăsătoare în piept, salivație, sudoare, oboseală, scăderea tensiunii arteriale prin dilatarea vaselor periferice comandate central.	Intoxicații cronice de temut, în laboratoare de raze X.
2. Clor (la fel brom)	Leziuni puternice ale căilor respiratorii superioare și adânci, mai ales prin acțiune oxidantă și formare de acid clorhidric în mucoasă.	Tuse puternică.	—
3. Acid clorhidric (acid bromhidric)	Iritant puternic mai ales al căilor respiratorii superioare.	Catar bronhial cu tuse puternică; numai rar congestie pulmonară.	—

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
4. Acid fluorhidric	Incomparabil mai toxic decât HCl și HBr. Iritații dureroase ale tuturor mucoaselor.	Ulcerații ale pleoapelor și ale mucoasei nazale; vindecare încetă. Din cauza atrofierii mirosului, se pot inhala cantități mari de HF, fără să fie observate. In contact cu pielea produce ulcerații; dureri mari sub unghii.	
5. Fosgen	In concentrații mici produce leziuni grave ale plămânului, iritând slab căile respiratorii superioare (nu produce tuse)	Timp de câteva ore dela intoxicare, niciun simptom alarmant. Apoi subit, uneori în timpul somnului, sufocație, cianoză, în special a buzelor și a extremităților, tuse cu expectorație spumoasă; în cazuri grave moarte după câteva ore.	Este foarte important ca gazatul să nu facă niciun efort, chiar dacă la început intoxicarea nu pare alarmantă.
6. Bioxid de sulf	Iritant mai ales al căilor respiratorii superioare.	Uneori hemoragii nazale.	—
7. Amoniac	Iritant mai ales al căilor respiratorii superioare.	Leziuni ale mucoaselor, prin acțiunea sa puternic bazică.	—
8. Oxizi de azot (NO_2, N_2O_4)	Acțiune similară cu a fosgenului, dar mai slabă.	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
9. Clorurile sulfului (S_2Cl_2, SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2), fosforului (PCl_3, PCl_5, $POCl_3$) şi triclorura de arsen ($AsCl_3$), clorurile acizilor organici (RCOCl)	Acţiune iritantă şi corosivă puternică asupra căilor respiratorii superioare şi inferioare.	—	—
10. Dimetil-sulfat	Acţiune corosivă puternică datorită hidrolizei sale uşoare, ducând la formare de acid sulfuric şi alcool metilic, în mucoasa plămânului.	Din cauza mirosului foarte slab şi a lipsei unei acţiuni iritante asupra mucoaselor, poate produce intoxicaţii grave, chiar mortale, înainte ca gazatul să prindă de veste. Lăcrimare, conjuctivită, fotofobie, edem pulmonar.	—
11. Substanţe cu acţiune lacrimogenă sau predominant iritantă	Substanţe caracterizate printr'o acţiune iritantă puternică, la concentraţii extrem de mici. Produsul letal este, în general, mare (v. asemenea substanţe în tabela IX-10-c).	Limită de suportabilitate la concentraţii mult sub concentraţiile la care pot apărea intoxicaţii periculoase. Gazatul este astfel prevenit din timp.	—

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
	B. Gaze și vapori cu acțiune toxică generală		
Generalități :	Substanțele din această clasă nu produc, ca cele din clasa precedentă, o acțiune corosivă asupra aparatului respirator, ci plămânul servește numai ca poartă de intrare a toxicului în organism. Acțiunea nu este cumulativă. Când concentrația este sub o anumită limită, organismul este capabil să distrugă toxicul, fără niciun inconvenient sensibil. Peste acest prag apar efecte toxice cu atât mai grave, cu cât concentrația este mai mare.	La concentrații mici, simptomele caracteristice fiecărei substanțe apar de obicei abia după câteva ore, agravându-se cu timpul. La concentrații mari, simptomele intoxicației pot apărea brusc, iar la unele gaze (oxid de carbon, acid cianhidric) este posibilă o moarte fulgerătoare. Pentru limitele de concentrație toxică v. tabela IX-10-b.	Primul ajutor (până la venirea medicului sau transportul la spital) constă în scoaterea gazatului la aer curat. Inhalația de oxigen este indicată, de asemenea, în cazuri grave, folosirea aparatelor mecanice pentru respirația artificială a oxigenului. Profilaxie : ventilație.
12. Hidrogen sulfurat	Inhibarea respirației celulare ; acțiune toxică asupra sistemului nervos central. Are și o slabă acțiune iritantă, în special asupra ochilor.	La concentrații foarte mari, moarte prin paralizia centrului nervos respirator. La concentrații mari : dureri de ochi (conjunctive), catar nazal, dureri de cap, greață, vărsături, colici, diaree, sudori reci, sufocație,	Respirație de oxigen. Tratament simptomatic : camfor, cardiazol. Pentru ochi : adrenalină, apoi pomadă cu scopolamină ; oxid galben de mercur.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
12. Hidrogen sulfurat (continuare)		excitaţie nervoasă (fugă). turburări ale conştiinţei. Mai târziu, uneori congestie pulmonară, dureri de cap care pot dura mai mulţi ani, slăbirea facultăţilor mintale. Intoxicaţii cronice nu au fost observate cu siguranţă.	
13. Hidrogen fosforat, hidrogen arseniat	PH_3 poate apărea ca impuritate în acetilena din carbid, iar AsH_3 în hidrogenul care se degajă din reacţia dintre metale şi acizi, în prezenţa arsenului. Ambele gaze sunt toxice nervoase generale, ultimul mult mai toxic. Hidrogenul arseniat produce şi vătămări ale ficatului, rinichilor şi a celulelor roşii.	Caracteristică este apariţia *târzie* a simptomelor. La PH_3: oboseală, ameţeală, nelinişte, dureri în piept. La concentraţii mari pierderea cunoştinţei, moarte după mai multe zile. La AsH_3: frisoane, ameţeală, cefalee, vărsături, apoi paloare şi cianoza pielei şi a mucoaselor. Mai târziu: icter, sânge în urină, pierderea cunoştinţei până la moarte.	Respiraţie de oxigen.
14. Oxid de carbon	Formează cu hemoglobina o combinaţie („oxicarbonhemoglobină") care disociază mai greu decât	La concentraţii mari: convulsii, leşin, moarte rapidă. La concentraţii mai mici: durere de cap	In nicio altă intoxicaţie, respiraţia de oxigen (în special ajutată de aparate de respiraţie artifi-

Scanned with OKEN Scanner

IX-19-a (continuare)

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
14. Oxid de carbon (continuare)	oxihemoglobina. Se produce deci o asfixie internă prin întreruperea transportului de oxigen dela plămân la organe.	(deobicei frontală), oboseală, greaţă, ameţeală, slăbiciune, acte necugetate (confundate uneori cu beţia). In cazuri grave, respiraţie întreruptă, premergătoare opririi complete a respiraţiei. Convalescenţa poate fi foarte lungă.	cială) nu dă rezultate atât de bune ca în intoxicaţia cu oxid de carbon.
15. Gaz de cocserie, de luminat, de generator, de apă	Toxicitatea acestor gaze industriale se datoreşte exclusiv conţinutului lor în oxid de carbon.	—	—
16. Bioxid de carbon	La concentraţie mică accelerează respiraţia, în concentraţie mare o paralizează; sufocaţie.	Nelinişte, senzaţie de presiune în cap, vâjâituri în urechi, bătăi de inimă şi tâmple, pierderea autocontrolului, convulsii, oprirea respiraţiei.	La aer curat, gazatul îşi revine, eventual după inhalare de oxigen, sau după respiraţie artificială.
17. Nichel-carbonil	Acţiune specifică, otravă pentru fermenţi.	La început ameţeală şi sufocaţie; după câteva ore tuse puternică, frisoane, febră, congestie pulmonară, adesea cu consecinţe fatale.	Din cauza consecinţelor grave, măsuri profilactice îngrijite.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
18. Sulfură de carbon	Acţiune durabilă asupra sistemului nervos central şi periferic.	Intoxicaţie acută: excitaţie, apoi relaxarea muşchilor, paloare, absenţa reflexelor. Intoxicaţie cronică: durere de cap, dureri în membre, tremurături, accelerarea inimii, greaţă, turburări digestive şi vizuale, accese de violenţă urmate de deprimare, exagerarea instinctului sexual urmată de un declin brusc, demenţă.	Lucrul permanent în sulfură de carbon cere precauţii deosebite.
19. Acid cianhidric	Anihilarea acţiunii fermentului respirator şi a tuturor oxidazelor celulare conţinând fer. Paralizia respiraţiei. Toxicul se poate absorbi şi prin piele, în special asudată.	La concentraţii mari (v. tabela IX-10-b) pierderea imediată a cunoştinţei (cădere cu strigăt), convulsii şi moarte rapidă prin paralizia respiraţiei, după câteva respiraţii intermitente. La intoxicaţii mai slabe, în care se menţine respiraţia, restabilire rapidă după revenirea cunoştinţei, sau cel mult dureri de cap, ameţeală, vărsături şi palpitaţii. Nu se produc intoxicaţii cronice.	Inhalaţii de oxigen. In cazul unor turburări respiratorii: respiraţie artificială, de preferinţă în aparat respiratoriu cu oxigen şi bioxid de carbon. Pentru stimularea inimii injecţii cu cafeină şi adrenalină, ultima intracardiac sau intravenos (camfor nu). Antidoturile (tiosulfat, sulf coloidal, glucoză sau dioxiacetonă) se aplică de obicei prea târziu, din cauza rapidităţii extraordinare a acţiunii acestui toxic.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
20. Derivaţi cianici gazoşi	*Dician*: la fel ca acidul cianhidric, dar mai puţin toxic. *Clorcian, bromcian*: la fel ca acidul cianhidric, dar mult mai iritanţi. *Isonitrili (metil, etil)*: la fel ca acidul cianhidric.	—	—
21. Hidrocarburi alifatice	*Metanul*: netoxic; în concentraţii mari în aer produce asfixie prin lipsă de oxigen. *Pentan...octan*: efect narcotic mijlociu. *Ciclopropan*: narcotic bun, folosit în chirurgie. *Etilenă, amilenă*: narcotice folosite în chirurgie. *Acetilenă* (tehnică): toxică mai mult prin impurităţi (PH_3, H_2S).	— Eliminare prin plămân.	—
22. Petrol şi derivaţi	*Benzină*: efect narcotic mijlociu. *Petrol lampant, motorină*: efecte similare dar mult mai slabe. *Ţiţeiul brut*: efect narcotic datorit benzinei pe care o conţine.	In intoxicaţii acute: durere de cap, ameţeală, greaţă, cianoză, scăderea temperaturii corpului şi senzaţie de frig, uneori tuse, bronşită, excitaţie psihică, încetinirea pulsului şi a respiraţiei.	Pericolul de intoxicaţie acută, cu atât mai mare cu cât produsul petrolier este mai uşor (mai volatil). In general, intoxicaţii nepericuloase. Revenire rapidă la aer curat.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
22. Petrol şi derivaţi (continuare)		In intoxicaţii cronice : dureri de cap, nevralgii, pierderea memoriei, scăderea celulelor roşii şi albe ; polineurită, insensibilitatea mâinilor, reflexe exagerate la genunchi.	Intoxicaţiile cronice sunt necunoscute în industria petroliferă din ţară.
23. Benzen (toluen, xilen)	In intoxicaţii acute : efecte similare cu ale hidrocarburilor saturate. In intoxicaţii subacute şi cronice, acţiunea toxică este însă mult deosebită, exercitându-se în special asupra sistemului de formare a sângelui din măduva oaselor (hematopoeză).	In intoxicaţii acute, simptome similare cu cele produse de hidrocarburile saturate. In intoxicaţii cronice oboseală, somnolenţă, dureri de cap, turburări gastrice, buze roşii, pete de sânge extravasat în piele, hemoragii de gingii şi nas, la femei hemoragii iniţiale puternice înainte de vreme, hemoragii anormal de lungi la răni mici, degenerare grasă a ficatului, rinichilor şi inimei ; simptome sanguine (leucopenie), număr redus de celule albe şi roşii, hemoglobina scăzută.	Din cauza pericolului, intoxicaţiilor profesionale cronice li se impun precauţii riguroase : evitarea evaporării libere a lichidelor respective, ventilaţie, aparate de respiraţie (măşti sau aparate izolante după caz). La intoxicaţii acute : oxigen, respiraţie artificială, cafeină, camfor, lobelină.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
24. Compuși halogenați alifatici	Sunt toxici mult mai puternici decât hidrocarburile corespunzătoare. Toxicitatea crește aproximativ în ordinea următoare: 1. C_2H_5Cl 2. $CH_3 \cdot CHCl_2$ 3. CCl_4 4. $CH_3 \cdot CCl_3$ 5. $CH_2Cl \cdot CHCl_2$ 6. CH_2Cl_2 7. $CHCl = CCl_2$ 8. $Cl_2C = CCl_2$ 9. $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ 10. $CHCl_3$ 11. $Cl_2CH \cdot CHCl_2$ 12. $Cl_3C \cdot CHCl_2$ Efectul toxic este cu atât mai puternic, cu cât greutatea moleculară este mai mare și deci volatilitatea mai mică. Monoclormetanul este un narcotic slab, dar un toxic nervos puternic, din cauza formării de CH_3OH prin hidroliză. Compușii bromurați și iodurați mai toxici decât cei clorurați corespunzători, CH_3Br decsebit de toxic.	La început o iritație mai mult sau mai puțin pronunțată a mucoaselor. Apoi stadiul de excitație manifestându-se prin: tremurături, mers nesigur și alte turburări de coordonare, uneori chiar convulsii ușoare. Urmează stadiul de narcoză: pierderea cunoștinței, destinderea mușchilor, dispariția reflexelor, paloare, încetinirea respirației, delir, comă. Prelungirea inhalației poate duce la moarte; deasemenea o concentrație mare aplicată brusc (asfixie, oprirea inimii). La inspirație prelungită de concentrații mici, se produc alterări ireversibile ale protoplasmei diferitelor organe, apoi degenerare grasă a ficatului, rinichilor și inimii. Derivații policlorurați au și efect hemolitic. De exemplu, o intoxicație subacută cu tricloretilenă: senzație de oboseală anormală, transpi-	Măsuri profilactice generale. Aer curat, inhalare de oxigen. Stimulente cardiace.

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
24. Compuşi halogenaţi alifatici (continuare)		raţie, incapacitate de concentrare, nemulţumire, nervozitate, ameţeli, poliurie uşoară şi insomnie, pierderea poftei de mâncare, constipaţie, gaz în stomac, ficat mărit, icter, bilă în urină, creşterea celulelor albe. Triclor-etilena are o acţiune specifică asupra nervilor trigemeni. Efecte tardive, de exemplu, la cloroform: turburări gastrice, vărsături, dureri în regiunea ficatului, icter, turburări cardiace şi sanguine, glucozurie, atrofie galbenă a ficatului, moarte după 3...4 zile. Tetraclorura de carbon este mult mai puţin toxică decât cloroformul.	
25. Compuşi halogenaţi aromatici	Compuşii cu halogenul legat de inelul aromatic: efect asemănător cu al compuşilor halogenaţi alifatici. Compuşii cu halogenul legat în catena laterală: iritante şi lacrimogene (v. mai sus punctul 11).	—	—

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
26. Compuși oxigenați organici	Alcoolii, eterii, cetonele, esterii etc. care se utilizează ca disolvanți organici în diferite industrii, fie singuri fie amestecați cu hidrocarburi alifatice dar mai ales aromatice, uneori și cu compuși halogenați.	Efecte comparabile cu ale hidrocarburilor și ale compușilor halogenați, dar mult mai slabe. Eliminare în cea mai mare parte prin respirație ca la hidrocarburi și compuși halogenați.	Tratament: scoaterea gazatului la aer curat. Respirație artificială și oxigen numai în caz de turburări respiratorii. Măsuri preventive bine studiate în industrie.
	C. Pulberi, suspensii, fum, aerosoli		
Generalități:	Particulele cu un diametru mai mic decât 0,005 mm ajung până în alveolele pulmonare, pătrund în țesutul pulmonar unde se acumulează și pot produce alterări ale țesutului. Pulberea cu particule mai mari este oprită de mucoasa nasului și a bronhiilor, pe care o irită sau o rănește.	Pulberea sau fumul care apar în diverse industrii au o acțiune diferită, determinată de natura lor fizică sau chimică. Multe pulberi au numai o acțiune iritantă, mecanică	Eficace sunt numai măsurile preventive pentru evitarea formării pulberilor, cărora de multe ori nu li se acordă destulă atenție. Când formarea de pulbere sau fum nu poate fi evitată, este indispensabilă purtarea de măști prevăzute cu filtre de praf sau filtru de aerosoli.
27. Bioxid de siliciu (praf de cuarț sau de roce bogate în SiO_2)	Prafurile fine cu un conținut mare în SiO_2 așa cum se întâlnesc în multe industrii, provoacă o îmbolnăvire gravă a plămânului, „silicoza". Acidul silicic trece cu timpul în soluție coloidă	Această boală grea apare deobicei după mai mulți ani, dar odată inițiată ea se continuă chiar dacă pacientul nu mai este expus prafului. Primul simptom: respirație grea, oboseală.	Numai măsuri preventive contra prafului.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
27, Bioxid de siliciu (praf de cuarţ sau de roce bogate în SiO_2) (continuare)	şi provoacă, probabil datorită unei excitaţii chimice specifice, creşterea unor noduli din ţesut conjunctiv nou, care se propagă sclerozând plămânul.	Diagnostic sigur numai prin raze X. În faza finală uneori complicaţii prin tuberculoză. Moartea survine în urma unor grave turburări respiratorii şi circulatorii.	
28. Asbest	Praful de asbest determină o îmbolnăvire similară, dar mai puţin gravă („asbestoză"). Lipsesc nodulele specifice silicozei şi formaţiile de ţesut conjunctiv nou au o structură mai difuză.	Subiectiv aceleaşi simptome ca la silicoză, dar mai intense şi apărând mai de timpuriu. Lipseşte posibilitatea diagnozei prin radiografie.	—
29. Oxid de zinc	Fumul de oxid de zinc (particule cu diametrul 0,3...0,4 μ), care ia naştere în turnătoriile de alamă, la tăierea autogenă a tablei zincate şi uneori în uzinele în care se distilă zinc, provoacă un catar infecţios al căilor respiratorii („febră de turnătorie"). Se produce o necroză a epiteliului căilor respiratorii, făcând posibilă desvoltarea microorganismelor.	Dureri de cap, stare generală subiectivă rea, oboseală, dureri în picioare, frisoane şi febră (1...2°), iritaţia căilor respiratorii, greaţă, gust metalic în gură. După câteva ore de somn, trezire cu sudoare intensă. Apoi somn mai liniştit şi dispariţia simptomelor.	Ventilaţie. Măşti cu filtru de aerosoli.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
30. Fenilendiamine	Inspirația prafului de materii colorante folosite în industria blănurilor (derivați ai para-fenilendiaminei, ursoli), provoacă turburări respiratorii.	Simptome asemănătoare astmului. Secreție bronhială mucoidă, expectorație grea, întocmai ca la astmul adevărat.	—
D. **Toxice acționând mai ales prin contactul cu pielea sau stomacul**			
Generalități:	Unele dintre substanțele menționate mai departe au o tensiune de vapori destul de mare spre a pătrunde în organism și pe calea plămânului. Intoxicațiile caracteristice pe care le produc se datoresc însă, deobicei contactului direct sau ingerării.	Acțiune și simptome diferite, după natura chimică a substanței toxice. Se disting și aici intoxicații cu caracter mai mult de coroziune („arderi" prin substanțe chimice), sau intoxicații generale, în care pielea sau stomacul servesc numai ca poartă de intrare pentru toxic.	Profilaxie: prin organizarea judicioasă a muncii, trebue evitat contactul cu substanța toxică. Dacă substanțele chimice inflamate vin în contact cu pielea, este necesar să se stabilească dacă acestea nu conțin și substanțe toxice de felul celor descrise mai departe, care în afară de arsuri (datorite căldurii) produc și leziuni sau intoxicații. In acest caz, înainte de tratarea arsurii, substanța toxică trebue îndepărtată cât mai complet, prin spălare cu dizolvanți sau neutralizanți adecvați. Prin aceasta se accelerează vindecarea.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
31. Acizi concentraţi (sulfuric, azotic, sau triclor-acetic) baze concentrate (hidroxid de sodiu, de potasiu)	Distrugerea ţesuturilor prin deshidratare, disolvare sau oxidare (la HNO_3).	Arsurile cu acid sulfuric, oleum, trioxid de sulf, acid clorsulfonic şi hidroxid de sodiu, chiar concentrat sau cald, se vindecă relativ repede şi fără urme. Arsurile cu acid azotic au tendinţa de a se propaga în adâncime şi a se infecta; vindecare încetă, supuraţie, cicatrice.	Spălarea şi neutralizarea cât mai curând după accident sunt esenţiale. Pe piele: în cazul acizilor, spălare cu apă, neutralizare cu bicarbonat de sodiu, până la reacţie neutră faţă de hârtie de congo; în cazul bazelor, neutralizare cu acid acetic de circa 1%, până la neutru faţă de turnesol, apoi tratare ca la arsuri simple. In stomac: a nu se provoca vomitări decât în primul stadiu (pericol de perforare a stomacului). Agenţi de neutralizare ca mai sus, aplicaţi cu prudenţă; lapte. In ochi: spălare imediată cu foarte multă apă curgătoare, preferabil puţin încălzită. Bicarbonat de sodiu sau acid acetic foarte diluat, după caz; din nou apă multă.
32. Fosfor şi combinaţii	In formă elementară este toxic numai fosforul alb (galben), nu cel roşu şi	Acut: vărsături, colici, diaree, hemoragii ale pielei şi mucoaselor, pierderea	Cărbune activ, permanganat (efecte dubioase). Să nu se dea lapte.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
32. Fosfor și combinații (continuare)	negru. Dintre combinații numai ale fosforului trivalent sunt toxice, în timp ce ale fosforului pentavalent sunt inofensive. Fosforul alb este o otravă celulară puternică, acționând acut în special asupra ficatului, iar cronic asupra țesutului osos.	cunoștinței; după câteva zile mărirea ficatului, icter, slăbirea inimii. Cronic (intoxicări profesionale cu vapori de fosfor alb): inflamarea și scleroza oaselor și periostului, manifestându-se mai întâi la maxilarul inferior. Fistule supurante străbătând obrazul. Meningită.	
33. Arsen și combinații (antimoniu)	Nu numai compușii arsenului trivalent sunt toxici, dar și ai arsenului pentavalent, care se reduc relativ ușor în organism. Acțiune locală cu caracter corosiv asupra oricărei celule vii, dar și toxic nervos, mai ales în intoxicații cronice.	Intoxicație acută pe cale stomacală: diaree de tip holeric, cu slăbiciune până la colaps. Blocarea rinichilor, cu dureri în regiunea splinei și a rinichilor. Miros al gurii asemănător usturoiului. Intoxicație cronică prin piele: neurită dureroasă cu paralizia extremităților. Căderea părului. Turburări ale digestiei. Colorarea pielei și îngrășare. Catar uscat al mucoaselor.	Spălături stomacale și administrare de cărbune animal sau antidoturi arsenici: hidroxid de sodiu proaspăt precipitat, sau ferrum hydroxydatum dialysatum, 1 : 1 cu magnesia usta făcut un terci subțire cu lapte sau cu fulgi de ovăz, de mai multe ori câte două linguri la intervale de 10 minute.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
34. Plumb şi săruri solubile de plumb	Intoxicaţii acute (pe cale stomacală) se produc rar. Frecvente sunt intoxicaţiile profesionale prin contact cu pulbere sau fum. Toxic al vaselor sanguine şi al nervilor; mai rar leziuni ale ficatului.	Acut: dureri de stomac şi intestine, vărsături, colici, simptome cardiace. Cronic: paloare caracteristică, oboseală, linie neagră în gingii, constipaţii rebele, colici foarte dureroase, tremurături ale degetelor şi limbii, dureri reumatice în muşchi, atrofia nervului optic, anemie gravă.	Acut: spălături stomacale, cărbune animal, lapte, soluţie de albumină, soluţie de sulfat de sodiu ca antidot (20...25 g la un litru). Profilaxie: măsuri pentru eliminarea pulberilor şi fumului.
35. Plumb-tetraetil	Intoxicaţii se produc prin inspirarea vaporilor, dar şi prin pielea nevătămată. Toxic nervos şi muschiular foarte periculos. Intoxicaţii atât acute cât şi cronice.	Intoxicaţiile acute sunt deobicei mortale, cu turburări nervoase şi psihice intense. Intoxicaţii cronice mult asemănătoare cu cele produse de sărurile anorganice ale plumbului.	Se impun precauţiile cele mai minuţioase, prevăzute de regulamente speciale, la manipularea tetra-etil-plumbului concentrat şi chiar a benzinei etilate.
36. Bariu sub formă de săruri solubile	Toxic al vaselor sanguine, al tubului digestiv şi al altor organe interne.	Intoxicaţii stomacale: colici, diaree, paloare, convulsii, manifestaţii cardiace, ducând până la oprirea inimii.	Spălături stomacale. Antidot: sulfat de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
37. Crom sub formă de compuși solubili (acid cromic, cromați, bicromați)	Cromul metalic și trioxidul insolubil nu sunt toxici. Cromații și bicromații produc (cronic, profesional) leziuni ale pielei și mucoaselor. Pe cale stomacală: leziuni ale tubului digestiv și ale rinichilor.	Cronic: exeme de piele, apoi tumori și ulcerații. Inhalarea de pulberi: ulcerații adânci nedureroase ale mucoasei nasale, ducând la perforarea septumului, mai rar și după un timp mai lung tumori în plămâni.	Folosire de mănuși de cauciuc la munca cu bicromați. Evitarea muncii când sunt răni pe piele. Măști pentru reținerea prafului. Măsuri organizatorice pentru evitarea prafului.
38. Mangan sub formă de bioxid și alți compuși	Acțiune toxică de un tip special, numai cronică, asupra creerului.	Manifestări nervoase; turburări în mișcări (vorbire, scris), paralizie; turburări psihice. Uneori tendință spre congesti pulmonare acute.	Măsuri pentru evitarea pulberilor.
39. Cupru sub formă de sulfat și alte săruri	Vomitiv atât de puternic încât acțiunea toxică resorptivă nu se poate manifesta. In concentrați mari, acțiune corosivă ca și la sărurile altor metale grele.	Vomitări aproape neîntrerupte, mai târziu scaun dureros; slăbirea inimii.	După golirea stomacului prin vomitare, lapte și fulgi de ovăz.
40. Mercur și combinații	Acțiune corosivă puternică de metal greu. Toxic celular, atacând mai ales rinichii. Toxic nervos cronic. Deosebit de toxice sunt combinațiile organice ale mercurului ($Hg(CH_3)_2$ $Hg(C_2H_5)_2$).	Acut pe cale stomacală: vărsături, diaree puternică, inflamarea gingiilor și a mucoasei bucale; leziuni renale cu oprirea totală a urinării. Moarte după 8...15 zile. Cronic: turburări nervoase grave, excitabilitate mărită, tremur.	—

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
41. Cloraţi şi nitriţi alcalini	Modifică materia colorantă a sângelui, formând methemoglobină. Nitriţi de alchil (esteri, de exemplu nitrit de amil)	Cianoză puternică. Scădere bruscă a tensiunii arteriale prin dilatarea vaselor. Roşeaţă la faţă Puls slab dar rapid.	Evacuarea stomacului (sulfat de sodiu). La cianoză puternică, inhalaţii de oxigen. Evitarea alcoolului.
42. Cianuri alcaline (cianură de sodiu, de potasiu)	La fel ca acidul cianhidric.	—	—
Compuşi organici: 43. Alcool metilic	In afară de o acţiune excitantă şi apoi narcotică mult asemănătoare cu cea produsă de alcoolul etilic, intoxicaţiile acute (pe cale bucală) au consecinţe tardive grave prin leziunea nervilor.	Beţie cu pierderea îndelungată a cunoştinţei. Turburări ale vederii, mergând până la orbire permanentă. Turburări ale inimii, moarte.	Cărbune animal. Sulfat de sodiu.
44. Fenol, cresoli	Local: necroza ţesuturilor. Acţiune paralizantă asupra sistemului nervos central.	Luat pe cale bucală, fenolul produce arsuri puternice (cu aspect alb) ale mucoasei gurii şi stomacului. Vărsături, colici, slăbiciune, urină verde-brună, înegrindu-se la aer; inflamarea rinichilor.	Cărbune animal. Sulfat de sodiu în doze mici repetate.

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Substanță	Acțiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observații.
45. Acid oxalic și oxalați alcalini.	Acțiune generală și specială asupra inimii, prin precipitarea ionilor de calciu din sânge și țesuturi.	Luat pe cale bucală: crampe, dureri în membre, respirație grea, slăbiciunea inimii, pierderea cunoștinței, inflamarea rinichilor, ioni de oxalat în urină.	Evacuarea stomacului. Administrare de calciu sub formă de soluții diluate de clorură sau lactat de calciu.
46. Nitro- și amino-derivați aromatici	Sunt toxice numeroase substanțe din industria coloranților, intermediarilor și a explosibililor, printre care cele mai răspândite sunt: nitrobenzen, nitrotoluen, dinitro- și trinitrobenzeni, nitrofenoli, nitronaftalină, anilină, toluidină, xilidină, naftilamină, benzidină, fenilen- și toluilen-diamine, fenil-hidrazină. Intoxicațiile nu se produc decât rar prin vapori și atunci numai la substanțele mai volatile, de exemplu, la anilină. Cele solide pot fi absorbite sub formă de praf (de ex. trinitrotoluen, în fabrici de muniții). Calea	Aspect general al intoxicației: simptome inițiale puțin caracteristice, deaceea ușor confundate cu simptome datorite altor cauze. Intâi excitație, apoi amorțire a sistemului nervos central. Dureri de cap și scăderea temperaturii. Turburări sensoriale, în special ale vederii, cianoza (colorație albastră) buzelor, obrazului, urechilor și degetelor. Sângerări sub piele și în organe, anemie, formare de methemoglobină, modificarea formulei sanguine, eritrocite în număr mărit dar cu aspect de degenerescență. In cazuri grave	Terapie: schimbarea hainelor, baie radicală, curățirea părului și bărbii. In intoxicări de gravitate medie: inhalație de oxigen. In cazuri grave: luare de sânge, infuzii de soluție fiziologică sau soluție Ringer, clisme cu soluție fiziologică. La colaps sau comă: transfuzie de sânge. Excitante. La intoxicații cronice: odihnă, aer curat, hrană bună.

Scanned with OKEN Scanner

Substanţă	Acţiune toxică	Simptome	Prim ajutor. Profilaxie. Observaţii.
	cea mai frecventă a intoxicaţiei este însă prin piele, care este străbătută uşor. Deobicei intoxicaţii profesionale cronice.	icter şi leziuni ale corneei. Deobicei vindecare rapidă fără consecinţe. Rare ori forme acute, mortale prin paralizia centrului respirator. Persoanele tinere şi femeile subalimentate sunt mai expuse; alcoolul declanşează fenomenele de intoxicare. Unele persoane sunt complet rezistente (de exemplu faţă de trinitrotoluen sau fenilhidrazină). Simptomele intoxicaţiei diferă puţin dela substanţă la substanţă. Trinitrotoluenul produce şi o iritaţie a căilor respiratorii; fenilhidrazina la unele (puţine) persoane o exemă rebelă. Aminele aromatice (anilina, şi în special betanaftilamina, benzidina, tolidina şi anisidina) produc, după un contact îndelungat, o tumoare malignă a veziculei urinare.	

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-b. Acțiunea gazelor și a vaporilor toxici asupra omului

Substanță	Mortal după o inspirație de 5...10 minute		Periculos după o inspirație de ½...1 oră		Suportabil timp de ½...1 oră	
	Vol. gaz la 1 milion vol. aer (cm^3/m^3)	mg/l	Vol. gaz la 1 milion vol. aer (cm^3/m^3)	mg/l	Vol. gaz la 1 milion vol. aer (cm^3/m^3)	mg/l
Fosgen	50	0,2	25	0,1	1	0,004
Clor	500	0,7	50	0,07	5	0,007
Hidrogen arseniat	300	1,0	60	0,2	20	0,06
Acid cianhidric	200	0,2	100	0,1	50	0,05
Vapori nitroși	500	1,0	100	0,2	50	0,1
Hidrogen sulfurat	800	1,2	400	0,6	200	0,3
Hidrogen fosforat	1000	1,4	400	0,6	100	0,15
Sulfură de carbon	2000	6,0	1000	3,0	500	1,5
Bioxid de sulf	3000	8,0	400	1,2	100	0,3
Acid clorhidric	3000	4,5	1000	1,5	100	0,15
Amoniac	5000	3,0	2500	1,5	250	0,15
Oxid de carbon	5000	6,0	2000	2,4	1000	1,2
Benzen	20000	65	7500	25	3000	10
Cloroform	25000	125	15000	75	5000	25
Benzină (Gazolină)	30000	120*)	20000	80*)	15000	60*)
Tetraclorură de carbon	50000	350	25000	175	10000	70
Bioxid de carbon	90000	165	50000	90	30000	55
Acetilenă	500000	550	250000	275	100000	110
Etilenă (cu oxigen)	950000	1100	800000	290	500000	575

*) Calculat ca heptan. C_7H_{16}.

IX-10-c. Prag de excitație, limită de suportabilitate și produs letal al principalelor gaze toxice și iritante

Gaz	Prag de excitație mg/m³	Limită de suportabilitate mg/m³	Produs letal
A. Gaze toxice			
Clor	10	100	7500
Fosgen	5	20	450
Difosgen	5	50	500
Cloropicrină	5	60	2000
Clorcian	5	50	—
Bromcian	—	60	2000
Eter metilic diclorurat	15	40	500
Eter metilic dibromurat	20	50	400
Sulfat de metil	—	—	1500
Clorsulfonat de metil	2	40	2000
Clorsulfonat de etil	2	50	3000
Perclor-metil-mercaptan	10	70	3000

Scanned with OKEN Scanner

IX-10-a (continuare)

Gaz	Prag de excitaţie mg/m³	Limită de suportabilitate mg/m³	Produs letal
B. Vesicante			
Sulfură de etil diclorată (iperită)	∞	∞	1500
(Clor-vinil)-diclor-arsină (lewisită)	—	—	1500
C. Lacrimogene			
Bromură de benzil	4,0	60	6000
Iodură de benzil	2,0	30	3000
Bromură de xilil	1,8	15	6000
Clor-acetonă	1,8	100	3000
Brom-acetonă	1,0	10	4000
Iod-acetonă	—	—	—
Brom-metil-etil-cetonă	1,6	16	6000
Clor-acetofenonă	0,3	5	circa 4000
Brom-acetat de etil	10	40	3000
Iod-acetat de etil	1,4	15	1500
Brom-fenil-acetonitril	0,5	—	7500
Clor-formiat de metil monoclorurat (palită)	—	46	—
Clorură de fenil-carbilamină	3,0	25	3000
Acroleină	7	50	2000
Acetaldehidă	circa 1000	—	—
D. Iritante ale aparatului respirator (arsine)			
Metil-diclor-arsină	2	25	3000
Etil-diclor-arsină	1	10	2000
Fenil-diclor-arsină	—	10	—
Difenil-clor-arsină	0,1 *)	1,0	circa 4000
Difenil-cian-arsină	0,1 *)	0,25	circa 4000
Clorură de fenarsazină	0,1 *)	0,4	—

*) Formează aerosoli.

IX-10-d. Concentraţiile minime la care unele substanţe în fază gazoasă pot fi percepute prin miros

Substanţă	mg/m³	Substanţă	mg/m³
Hidrogen fosforat	200	Eter	1
Nitrobenzen	40	Acetaldehidă	0,7
Brom	33,40	Piridină	0,04
Hidrogen sulfurat	8	Mercaptan	0,000044
Fenol	4		

SECȚIUNEA X

UNITĂȚI DE MĂSURĂ. REGULI MATEMATICE

Cuprins

	Pag.
X-1. Simboluri și prescurtări	2065
X-1-a. Simbolurile mărimilor fizice și chimice uzuale	2065
X-1-b. Simbolurile unităților de măsură uzuale	2068
X-2. Unități de măsură fundamentale	2069
X-3. Prefixele multiplilor și submultiplilor unităților de măsură în sistemul zecimal	2073
X-4. Unități de măsură	2074
X-5. Unități de masă chimice și mărimi molare	2091
X-6. Relații de convertire ale diverselor unități de măsură	2092
X-6-a. Convertirea unităților de volum pentru gaze	2092
X-6-b. Convertirea gradelor Fahrenheit în grade Celsius și invers	2093
X-6-c. Relații de convertire ale unităților de energie	2098
X-6-d. Unități de măsură străine	2099
X-6-e. Convertirea unităților volumetrice de petrol (barile) în unități de greutate (tone)	2105
X-7. Tabele matematice	2106
X-7-a. Mantisele logaritmilor decadici cu patru zecimale	2106
X-7-b. Câteva reguli ale calculului cu puteri și logaritmi	2110
X-7-c. Câteva constante numerice	2111
X-7-d. Alfabetul rusesc	2111
X-7-e. Alfabetul grecesc	2111

Scanned with OKEN Scanner

X. UNITĂȚI DE MĂSURĂ. REGULI MATEMATICE

X-1. SIMBOLURI ȘI PRESCURTĂRI

X-1-a. Simbolurile mărimilor fizice și chimice uzuale

Simbol	Denumirea mărimii	Simbol	Denumirea mărimii
	Spațiu și timp		*Forță, presiune*
l	lungime	F	forță
h	înălțime	G	greutate (forța gravitației)
d	diametru	p, P	presiune
r	rază	π	presiune osmotică
s	drum parcurs	M	momentul unei forțe
λ	lungime de undă	σ	tensiune normală
S, A	suprafață, arie	τ	forfecare (tensiune tangențială)
V	volum	E	modul de elasticitate
$\alpha, \varphi, \beta, \gamma$	unghi plan	α	coeficient de alungire
ω	unghi solid	K	modul de compresiune, compresibilitate
t	timp	μ, f	coeficient de frecare
T	perioadă	η	viscozitate absolută
τ	timp de înjumătățire	ν	viscozitate cinematică
n	turație (număr de rotații în unitatea de timp, de obicei pe minut)	γ	tensiune superficială
$\tilde{\nu}$, σ	număr de unde (în unitatea de timp)		*Temperatură*
ν, f	frecvență	t	temperatură (în scara Celsius)
ω	frecvență unghiulară ($2\pi\nu$)	θ	temperatură (când se poate confunda cu timp)
v	viteză	T, Θ	temperatură absolută (°K)
c	viteza luminii în vid	α	coeficient de dilatație liniară
ω, Ω	viteză unghiulară	β	coeficient de dilatație cubică
a	accelerație	λ	coeficient de conductibilitate calorică
g	accelerația pământească		
	Masă, concentrație		
m	masă		
ρ	densitate (masă specifică, m/V)		
γ	greutate specifică (G/V)		
d	densitate (simbol general la precizie mică)		
J	moment de inerție al masei		
A	greutate atomică, număr de masă		
M	greutate moleculară		
c, C	concentrație		
C_x, [X]	concentrație molară a substanței x		
x_i	fracție molară a substanței i		
N*)	normal (concentrație)		
M*)	molar (concentrație)		
m*)	molal (concentrație)		
D	coeficient de difuziune		

*) Se utilizează numai precedat de un număr indicând concentrația și nu ca simbol pentru concentrație, în ecuații.

X-1-a (continuare)

Simbol	Denumirea mărimii
	Căldură, travaliu, energie
Q	cantitate de căldură (simbol general)
W	travaliu (în special travaliul produs de un sistem)
E, W, l	energie (simbol general)
P	putere
c_p, c_v	călduri specifice, capacităţi calorice (la presiune constantă; la volum constant)
C_p, C_v	capacităţi calorice (călduri) molare (la presiune constantă; la volum constant)
λ	căldură latentă (pe gram)
Λ	căldură latentă (pe mol)
E	energie internă (notaţie veche U)
H	entalpie, conţinut în căldură
S	entropie
F	energie liberă la volum constant (notaţie veche A)
G	energie liberă la presiune constantă, potenţial termodinamic (notaţie veche F)
Δ	folosit înainte de mărimile E, H, S, F sau G (de exemplu ΔH, ΔG, etc.) indică variaţia acestor mărimi, în timpul transformării sau al reacţiei, între starea iniţială şi starea finală a sistemului sau a substanţelor
μ	potenţial chimic parţial
a	activitate
a_x	activitatea substanţei x
f	coeficient de activitate (pentru concentraţii molare)
γ	coeficient de activitate stoechiometric
f_0 g	coeficient osmotic
i	factorul van't Hoff
R	constanta universală a gazelor, pe mol
k	constanta lui Boltzmann (R/N)
N	numărul lui Avogadro
h	constanta lui Planck
η	eficienţa unui proces, randament
	Electricitate, magnetism
Q	cantitate de electricitate
e	cantitate de electricitate, în special sarcină electrostatică
E, V	forţă electromotoare, potenţial electric
E	câmp electric
I	curent electric
J	densitatea curentului electric
R	rezistenţă (electrică)
ρ	rezistivitate, rezistenţă specifică
γ, σ	conductivitate, conductibilitate specifică ($1/\rho$)
L	inductanţă (proprie)
M, L_{ik}	inductanţă mutuală
X	reactanţă
Z	impedanţă
Y	admitanţă
m	număr de faze
δ	unghi de pierdere
$\cos \varphi$	factor de putere
C	capacitate electrică
ε	constantă dielectrică
P	polarizaţie dielectrică
μ	moment electric dipolar (dipolmoment)
H	câmp magnetic
Φ	flux de inducţie magnetică
B	inducţie magnetică
μ	permeabilitate magnetică
$\varkappa$	susceptibilitate magnetică de volum
χ	susceptibilitate magnetică de masă
M_m	moment magnetic
	Lumină
λ	lungime de undă
ν	frecvenţă
n, ν	număr de unde (în unitatea de lungime)
Q	cantitate de lumină

Scanned with OKEN Scanner

X-1-a (continuare)

Simbol	Denumirea mărimii
Φ	flux luminos
I	intensitate luminoasă
a	coeficient de absorpție
r	coeficient de reflexie
$\varkappa$	coeficient de extincție
ε	coeficient molar de extincție
n_x^y	indice de refracție (x indică lungimea de undă, iar y temperatura, de exemplu n_D^{20})
r_x	refracție specifică (x indică lungimea de undă)
R_x	refracție moleculară (x indică lungimea de undă)
α	unghi de rotație optică
$[\alpha]_x$	rotație specifică (x indică lungimea de undă)
ω	rotație magnetică specifică
c	viteza luminii în vid
Mărimi chimice, echilibre chimice, iuțeli de reacție	
A	greutate atomică
M	greutate moleculară
Z	număr atomic, sarcină nucleară
n	număr de moli
N	număr de molecule
ν	număr de molecule, stoechiometric
x	concentrații, în fracții molare
c	concentrație, în general
C	concentrații, în moli la litru
m	molalitate (moli la 1000 grame)
K	constantă de echilibru
K_a	constantă de echilibru (produsul activităților substanțelor rezultate din reacție/produsul activităților substanțelor inițiale)
K_c	constantă de echilibru pe baza produselor concentrațiilor
K_p'	constantă de echilibru pe baza produselor presiunilor parțiale
K_s	produs de solubilitate
α	grad de disociere
k	constanta de iuțeală a unei reacții chimice
$k_1, k_2 \ldots$	constante de iuțeală ale reacțiilor monomoleculare, bimoleculare...
Electrochimie	
F	sarcina echivalentă electrochimică pe mol (constanta lui Faraday)
z	valența unui ion
m, m_0	masa de repaus a electronului
e	sarcina electrică elementară
Λ	conductibilitate echivalentă
l_x	conductibilitate echivalentă (mobilitate) a ionului x
U_x	viteza ionului x sub unitatea gradientului de potențial
n_x	număr de transport al ionului x
E	forța electromotoare a unei celule voltaice
E_0	potențial standard
α	grad de disociere electrolitică
μ	tărie ionică
d	densitate de curent în electroliză
η	polarizație electrolitică, supravoltaj
pH	exponentul ionilor de hidrogen ($=-\log [H^+]$)
f	coeficient de conductibilitate (Λ/Λ_∞)
k_w	produsul ionic al apei ($=[H^+]\,[HO^-]$)
K_a, K_b	constanta de ionizare a unui acid, a unei baze
pK	$=-\log K_a = 14 - \log K_b$

X-1-b. Simbolurile unităţilor de măsură uzuale

Simbol	Unitate	Simbol	Unitate
A	amper	H	henry
A (int.)	amper internaţional	ha	hectar
Ah	amper-oră	hl	hectolitru
Å	angström	Hz	hertz
a	ar	J	joule
a	an	J (int)	joule internaţional
at	atmosferă tehnică	°K	grad absolut (grad Kelvin)
atm	atmosferă fizică	kcal	kilocaloric
atom-g	atom-gram	kcal (int)	kilocalorie din tabela internaţională de abur
bar	bar	kg	kilogram (masă)
C	coulomb	kgf	kilogram-forţă (kilogram-greutate)
c	carat	kgm	kilogram-metru
°C	grad Celsius	km	kilometru
cal	caloric	kmol	kilomol
cm³	centimetru cub	kV	kilovolt
cg	centigram	kW	kilowatt
CGS e.m.	unitate din sistemul de măsură absolut electromagnetic (prescurtat şi u.e.m.)	l	litru
		lm	lumen
CGS e.s.	unitate din sistemul de măsură absolut electrostatic (prescurtat şi u.e.s.)	ln	logaritm natural
		log	logaritm zecimal
		lx	lux
cl	centilitru	M	maxwell
Cl	clausius (unitatea entropiei, cal/grd)	m	metru
		m (min)	minut de unghi
cm	centimetru	m³N	metru cub normal
cP	centipoiză	mA	miliamper
CP	cal-putere	mbar	milibar
cSt	centistokes	MeV	megàelectronvolt
d	zi	mg	miligram
dal	decalitru	mGal	miligal
dg	decigram	min	minut
dl	decilitru	ml	mililitru
dm	decimetru	mm	milimetru
dyn	dină	mμ	milimicron
erg	erg	mOe	milioersted
eV	electron-volt	mol	moleculăgram (mol)
F	faraday	MΩ	megohm
g	gram (masă)	mP	milipoiză
gf	gram-forţă	mSt	milistokes
Gal	galilei	mV	milivolt
G	gauss	μ	micron
Gilbert	gilbert	μbar	microbar
grd	grad de temperatură	μg(preferabil γ)	microgram (gamma)
γ	gamma(=microgram μg)	μl	microlitru
h	oră	μP	micropoiză

X-1-b (continuare)

Simbol	Unitate	Simbol	Unitate
μSt	microstokes	u.e.m.	unitate de măsură din sistemul absolut electromagnetic
N	newton		
nm	nanometru (= mμ)		
Oe	oersted	u.e.s.	unitate din sistemul de măsură absolut electrostatic
Ω	ohm		
Ω (int)	ohm internaţional		
P	poiză	U.X.	unitate X
phon	fon	V	volt
ph	fot	V (int)	volt internaţional
r	unitate röentgen (internaţională)	(val)	echivalent chimic
		W	watt
°R	grad Réaumur	W (int)	watt internaţional
rad	radian	Wb	weber
Ry	rydberg	°	grad de temperatură şi de unghi (360 diviziuni)
s (sec)	secundă		
St	stokes		
t	tonă	′	minut de unghi
(torr)	mm coloană Hg	″	secundă de unghi, tol

Note la tabela X-1-b. Simbolurile unităţilor se scriu fără punct după ele, cu excepţia cazului când sunt la sfârşitul unei fraze.

Simbolurile unităţilor se vor folosi, pe cât posibil, numai după numere sau în formule; în cursul unui text se utilizează numele întreg al unităţii, de exemplu: „se cântăresc 5 kg acid sulfuric şi se introduc într'o retortă de 30 l. Se toarnă, în retortă, un număr de litri de apă, egal cu greutatea substanţei, în kilograme".

Simbolurile unităţilor de măsură, care derivă din numele unui cercetător, se vor scrie cu literă mare; numele acestor unităţi se vor scrie cu literă mică, de exemplu: „Unitatea de tensiune electrică este voltul; tensiunea la borne a acumulatorului este de 2V".

Simbolurile unităţilor nu au o formă diferită la plural. Simbolurile se imprimă cu caractere drepte.

X-2. UNITĂŢI DE MĂSURĂ FUNDAMENTALE

Sisteme de unităţi de măsură. A măsura o mărime fizică, ca de exemplu masa unui corp, înseamnă a determina raportul ei faţă de o altă mărime luată ca *unitate de măsură*, stabilită convenţional, de exemplu, faţă de kilogramul etalon. Aceste unităţi de măsură, stabilite prin convenţie, se numesc *unităţi de măsură fundamentale*. Din ele se deduc, cu ajutorul unor *ecuaţii de definiţie*, alte unităţi de măsură, numite *unităţi de măsură derivate*, aplicabile în diverse domenii ale fizicii şi tehnicii.

In mecanică se folosesc trei unităţi de măsură fundamentale, printre care se află întotdeauna unităţile pentru lungime şi timp, şi o a treia, unitatea de masă sau unitatea de forţă (eventual unitatea de energie). In electricitate se folosesc patru unităţi de măsură fundamentale, printre care una de natură electrică; în căldură mai intervine şi gradul de temperatură. Mărimile, ale căror unităţi sunt alese ca unităţi de măsură fundamentale, se numesc *mărimi fundamentale* (de exemplu lungime, masă, timp); celelalte se numesc *mărimi derivate* (de exemplu viteză = lungime/timp).

Scanned with OKEN Scanner

Unităţi de măsură fundamentale

	Sistemul CGS	Sistemul MKS	Sistemul MKfS
Mărimi fundamentale	lungime masă timp		lungime forţă timp
Dimensiunile mărimilor	L M T		L F T
Unităţi de măsură fundamentale	centim. — cm gram — g secundă — s	metru — m kilogram — kg secundă — s	metru — m kilogram-forţă — kgf secundă — s
	O mărime derivată : forţa		*O mărime derivată : masa*
Dimensiunea mărimii	LMT^{-2}		$L^{-1}FT^2$
Ecuaţia de definiţie a unităţii	$F = m \cdot a$		$m = \frac{F}{a}$
Numele şi simbolul unităţii	dyn = $g \cdot cm/s^2$	newton (N) = $kg \cdot m/s^2$	$kgf \cdot s^2/m$
Relaţii de convertire: dyn	1	10^{-5}	$\frac{1}{80665} = 1{,}0197 \cdot 10^{-6}$
Relaţii de convertire: newton	10^5	1	$\frac{1}{80665} = 0{,}10197$
Relaţii de convertire: $kgf \cdot s^2/m$	$9{,}80665 \cdot 10^5$	9,80665	1

Pentru unităţile fundamentale s'au stabilit convenţional anumite valori exacte; în consecinţă sunt exact determinate şi valorile unităţilor derivate. Toate la un loc formează un *sistem de unităţi de măsură*. (Tendinţa actuală este de a folosi un singur sistem de unităţi de măsură sau, în orice caz, de a reduce numărul sistemelor folosite la cât mai puţine.)

Astăzi se folosesc următoarele sisteme de unităţi de măsură :

1. *Sisteme generale de unităţi*, aplicabile în toate domeniile fizicii şi tehnicii :

a. sistemul („absolut") **CGS** (centimetru, gram, secundă) aplicat mai ales în fizică ;

b. sistemul („practic") **MKS** (metru, kilogram, secundă) aplicat în tehnică şi în fizică.

2. *Sisteme de unităţi speciale* cu întrebuinţare restrânsă la unul sau câteva domenii, de exemplu, sistemul **MKfS** (metru, kilogram-forţă, secundă) folosit în mecanică.

Sistemele *1a* şi *1b* se bazează pe aceleaşi mărimi fundamentale, diferite fiind numai unităţile fundamentale. In consecinţă, unităţile celor două sisteme se deosebesc între ele numai prin factorul de convertire 10^n, în care n este un număr întreg. In sistemul **MKfS**, una dintre mărimile fundamentale este diferită de cea folosită în sistemul **MKS** (forţă în loc de masă, v. tabela X-2). Deaceea unităţile celor două sisteme se deosebesc nu numai numeric ci şi noţional.

Pentru deplină claritate mai fie precizate următoarele:

$$viteză = lungime/timp;\quad v = \frac{dl}{dt} \tag{1}$$

$$acceleraţie = viteză/timp;\quad a = \frac{dv}{dt} \tag{2}$$

$$forţă = masă \times acceleraţie;\quad F = m \cdot a \tag{3}$$

Acceleraţia pământească, g, într'un punct dat, este creşterea de viteză cu care cade liber, în vid, în acel punct, centrul masei unui corp, aflat iniţial în repaus.

Acceleraţia pământească normală, g_n, la latitudinea de 45° şi la nivelul mării, este:

$$g_n = 980{,}665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2} = 9{,}80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}.$$

Valoarea aceasta a fost admisă convenţional în definiţia unităţii de forţă, kgf.

Greutatea, G, a unui corp este forţa cu care acel corp este atras spre pământ în vid, după direcţia acceleraţiei pământeşti. Greutatea variază cu acceleraţia pământească şi nu este deci aceeaşi în toate punctele de pe pământ.

Masa, m, a unui corp, este o mărime caracteristică şi invariabilă a acelui corp, independentă de timp şi locul din univers. Ea rezultă din relaţia (3) de mai sus, în care F este forţa care lucrează asupra corpului, iar a este acceleraţia pe care aceasta i-o comunică.

Pe cale experimentală (de exemplu prin experienţa cu pendulul) precum şi pe cale teoretică (prin teoria relativităţii generalizată) s'a stabilit că masa, m, care apare în ecuaţia generală (3), aşa numita *masă inertă*, este egală cu *masa grea* care se manifestă în căderea corpilor.

Deaceea, în determinarea masei, se poate utiliza forţa de atracţie a pământului. Masa unui corp se defineşte deci ca greutatea acestuia, într'un anumit loc, împărţită prin acceleraţia pământească în acel loc, după relaţia:

$$G = m \cdot a. \tag{3a}$$

In sistemul CGS, unitatea de masă este *gramul* (gramul-masă), 1 g; în sistemu MKS, unitatea de masă este kilogramul (kilogramul-masă), 1 kg (pentru definiţia acestor unităţi, v. mai departe). In sistemele CGS şi MKS, forţa este o mărime derivată (v. formula de dimensii a mărimii în tabela X-2), a cărei unitate se derivă din unităţile de masă şi de acceleraţie, cu ajutorul ecuaţiei (3).

Unitatea de forţă în sistemul CGS este acea forţă care imprimă masei de 1 g o acceleraţie de 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$ (adică o creştere de viteză de 1 cm pe secundă). Unitatea de forţă în acest sistem este deci 1 $\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$ şi a fost numită *dină*. 1 dină (1 dyn) este egală cu greutatea unei mase de 1/980,665 g şi este deci puţin mai mare decât greutatea masei de 1 mg = 10^{-3} g.

Unitatea de forţă în sistemul MKS este acea forţă care imprimă masei de 1 kg o acceleraţie de 1 m/s^2 (adică o creştere de viteză de 1 m pe secundă). Unitatea de forţă în acest sistem este deci 1 kgm/s^2 şi a fost numită un *newton*, N. 1 N este egal cu 100 000 dine, sau cu greutatea unei mase de 1/9,80665 kg.

In sistemul **MKfS**, unitatea de forţă este *kilogramul-forţă*, kgf. Aceasta este o forţă egală cu greutatea masei de 1 kilogram. In sistemul MKfS masa este o mărime derivată, a cărei dimensiune derivă din dimensiile forţei şi acceleraţiei, cu ajutorul

ecuaţiei (3). Un corp cu masa 1 kg dobândeşte, prin forţa de 1 kgf, adică prin propria sa greutate, o acceleraţie de 9,80665 $m \cdot s.^{-2}$. Unitatea de masă, în sistemul MKfS, este deci de 9,80665 ori mai inertă decât masa de 1 kg şi are deci 9,80665 kg. Dimensiunea acestei mărimi este deci dimensiunea unei forţe/dimensiunea unei acceleraţii, iar unitatea ei este: 1 $kgf \cdot s^2/m$. (Unitatea de masă, în sistemul MKfS, nu are, până astăzi, niciun nume).

Unitatea fundamentală de lungime: metrul. Sistemul metric îşi are origina în hotărîrea luată de Adunarea Constituantă, în timpul revoluţiei franceze, în anul 1790, de a reforma sistemele de măsuri şi greutăţi, adoptând unităţi de măsură bazate pe anumite constante naturale. S'a ales ca unitate fundamentală de lungime, a zecea milioana parte (10^{-7}) a sfertului meridianului pământesc şi s'a făcut o măsurătoare a unei porţiuni de circa 7° de meridian, între Dunkerque şi o localitate situată lângă Barcelona. Pe baza acestei măsurători, s'a construit (în 1799) un metru „adevărat şi definitiv", constând dintr'o bară de platină (impură) cu secţiune pătrată, ale cărei extremităţi, la temperatura de 0°, se considerau ca fiind situate exact la distanţa de un metru. Acest metru etalon a fost păstrat la arhivele Statului francez.

Măsurători mai exacte ale meridianului, făcute mai târziu, au arătat că metrul dela arhive era prea scurt cu aproximativ 0,2 mm; mai avea defectul de a fi construit dintr'un material prea moale şi flexibil. Deaceea s'a luat hotărîrea, într'o conferinţă internaţională, din anul 1875, de a se renunţa la principiul comparaţiei cu lungimea meridianului şi de a se construi un nou metru etalon, cât mai apropiat de metrul dela arhive. Pentru conservarea acestui metru etalon (şi a kilogramului etalon descris mai departe) s'a înfiinţat un *Birou internaţional de măsuri şi greutăţi*, cu sediul la Sèvres lângă Paris, aşezat sub conducerea ştiinţifică a unui *Comitet internaţional de măsuri şi greutăţi*. Statul nostru a aderat în 1881 la această convenţie internaţională.

Forma acestui nou metru etalon (bară cu un profil semănând aproximativ cu litera X, pentru a evita încovoierile), şi materialul din care a fost confecţionat (aliaj de platină cu 10% iridiu) au fost astfel alese, încât să se elimine inconvenientele vechiului metru dela arhive. Lungimea acestei bare este de 102 cm, lungimea de 1 m (la 0°), fiind marcată prin două repere subţiri, gravate în metal.

După acest etalon au fost confecţionate (în 1887) mai multe copii, aşa numitele *metre naţionale*, care au fost distribuite statelor semnatare ale convenţiei internaţionale prin tragere la sorţ. In R.P.R. serveşte ca metru etalon, metrul Nr. 6 c, repartizat în 1895. El se află în păstrarea Comitetului de Stat pentru Tehnică.

Sistemul metric a fost introdus în toate ţările europene, afară de Anglia, apoi în Japonia şi în republicile din America Centrală şi Sudică. In ţările anglo-saxone s'a păstrat un sistem complicat şi învechit de unităţi de măsură, ai căror factori de convertire sunt redaţi în tabela X-6 (v. şi notele acelei tabele).

Unitatea de masă: kilogramul. In 1799 s'a statornicit şi unitatea fundamentală de masă. Aceasta a fost definită ca masa unui centimetru cub de apă pură, măsurată la temperatura densităţii maxime, adică la 4 °C şi a fost numită *gram*. Totodată s'a confecţionat un cilindru de platină, având înălţimea egală cu diametrul, a cărui greutate în vid urma să fie egală cu aceea a unui decimetru cub de apă curată la 4 °C. Volumul acestui corp a fost determinat din pierderea de greutate, pe care o suferă la cântărire sub apă, pierdere care, după principiul lui Arhimede, este egală cu masa apei deslocuite. Cum cântărirea nu s'a făcut în vid ci în aer, iar cântărirea sub apă nu s'a putut face la 4° ci la o altă temperatură, a fost necesar să se facă unele corecţiuni prin calcul. Din această cauză, şi din cauza altor erori inevitabile, kilogramul acesta iniţial (conservat tot la arhive) nu a corespuns exact definiţiei sale, anume de a reprezenta greutatea unui decimetru cub de apă în starea densităţii maxime.

In consecinţă, comisiunea internaţională de măsuri şi greutăţi din anul 1875, care a stabilit unitatea de lungime în modul expus mai sus, a hotărît confecţionarea unui nou kilogram etalon, cât mai asemănător cu kilogramul dela arhive. După acest etalon, făcut dintr'un aliaj de platină cu 10% iridiu, s'au confecţionat (în 1889)

Scanned with OKEN Scanner

40 de copii care au fost repartizate diferitelor ţări. In R.P.R. serveşte ca prototip kilogramul Nr. 2, aflat în păstrarea Comitetului de Stat pentru Tehnică.

Gramul este a mia parte din kilogramul definit ca mai sus.

Unitatea de timp: *secunda*. Pentru a măsura intervale de timp, ele se compară cu un interval de timp socotit ca invariabil şi luat ca unitate de măsură. Un asemenea interval de timp este indicat de rotaţia pământului. Se numeşte o zi solară, intervalul de timp cuprins între două treceri consecutive ale soarelui prin acelaşi meridian (două culminaţiuni consecutive ale soarelui). Durata zilei solare variază în cursul anului, fiindcă iuţeala mişcării pământului pe orbită nu este constantă. Deaceea a fost necesar să se definească o *zi solară medie*, în funcţie de *anul tropic*, adică de intervalul-mediu dintre două treceri consecutive ale soarelui la punctul echinoxial mediu de primăvară. Un an tropic are 365,24219879 zile solare medii. O zi se divide în 24 ore (h) de 60 minute (min), de 60 secunde (s); o zi are deci $24 \cdot 60 \cdot 60 = 86\,400$ secunde. Unitatea fundamentală de timp, *secunda* (de timp mediu) este deci a 86 400-a parte din ziua solară medie.

Ora standard şi implicit secunda sunt determinate de Biroul Internaţional al Orei din Paris. Conservarea şi difuzarea orei în R.P.R. este în sarcina Observatorului Astronomic din Bucureşti.

Diferită de ziua solară este *ziua siderală*, adică intervalul de timp cuprins între două culminaţiuni consecutive ale unei stele fixe. Ziua siderală este timpul exact în care are loc o rotaţie completă a pământului în jurul axei sale. Diferenţa dintre ziua solară şi ziua siderală se datoreşte faptului că pământul execută, în aparenţă, în cursul unei rotaţii complete a sa în jurul soarelui, o rotaţie mai puţin în jurul axei sale faţă de soare, decât faţă de stelele fixe. Durata unei zile siderale este de 365,25/366,25 dintr'o zi solară medie sau 23 ore 56 minute 4,1 secunde şi ea este deci cu circa 3 minute şi 56 secunde mai mică decât durata unei zile solare medii. O secundă solară medie = 1,00273791 secunde siderale.

X-3. PREFIXELE MULTIPLILOR ŞI SUBMULTIPLILOR UNITĂŢILOR DE MĂSURĂ IN SISTEMUL ZECIMAL

In toate sistemele de unităţi de măsură se utilizează, în afară de unităţile fundamentale, unii multipli şi submultipli ai lor. Numele acestora se derivă din numele unităţilor fundamentale, prin adăugarea unor prefixe (kilo, deca, deci etc.) conform tabelei X-3 (v. tabelele următoare).

Cele patru prefixe însemnate, în tabela X-3, cu semnul *) sunt rar întrebuinţate şi deaceea, facultative. In tabelă sunt înregistrate numai în scop informativ:

pico, dela piccolo = mărunt: nano, dela νάννος = pitic

giga, dela γίγας = uriaş; tera, dela τέρας = îngrozitor.

Cuvintele compuse care iau naştere prin utilizarea prefixelor se scriu fără trăsură de unire sau spaţiu liber, de exemplu:

kilogram milimicron.

Simbolurile respective, ca de altfel toate simbolurile (spre deosebire de prescurtări) se scriu fără punct, de exemplu:

kg şi nu kg; mμ şi nu mμ.

Se recomandă (în măsura în care prin aceasta nu se contrazic tradiţii înrădăcinate în unele discipline) utilizarea exclusivă a prefixelor:

micro, mili, kilo şi mega,

Prefixele multiplilor şi submultiplilor unităţilor de măsură în sistemul zecimal

Prefix	Multiplicator pentru unitatea de măsură		Simbol
pico *)	10^{-12}	0,000 000 000 001	p
nano *)	10^{-9}	0,000 000 001	n
micro	10^{-6}	0,000 001	μ
mili	10^{-3}	0,001	m
centi	10^{-2}	0,01	c
deci	10^{-1}	0,1	d
deca	10^{1}	10	da
hecto	10^{2}	100	h
kilo	10^{3}	1 000	k
mega	10^{6}	1 000 000	M
giga *)	10^{9}	1 000 000 000	G
tera *)	10^{12}	1 000 000 000 000	T

diferind între ele prin factorul 1000 (10^3). Astfel se recomandă expresii ca : 10 miligrame, în loc de 1 centigram ; 100 micrograme (100 gama = 100 γ) sau 0,1 miligrame, în loc de 1 decimiligram (cu simbolul compus : dmg, nerecomandat). Firește, nu se elimină prefixele hecto, deca şi deci din numele unor unităţi de măsură mult introduse cum sunt : hectolitrul, decalitrul, decimetrul etc.

X-4. UNITĂŢI DE MĂSURĂ

In tabelele şi notele următoare sunt redate principalele unităţi de măsură derivate, în funcţie de unităţile de măsură fundamentale, definite în tabelele X-2. In aceste tabele nu se repetă multiplii şi submultiplii unităţilor de măsură fundamentale, aşa cum aceştia decurg din tabela X-3. Mai sunt redate unităţi care nu aparţin sistemelor generale (numite şi unităţi incoherente, fiindcă nu sunt în raporturi simple cu unităţile sistemelor generale) ; multe din acestea sunt de uz comun sau au utilizări în anumite domenii speciale ale fizicii şi tehnicii. In tabele sunt redate şi relaţiile de convertire ale diferitelor unităţi.

Denumirea mărimii, simbol și ecuație de definiție	Unitatea de măsură		Relații de convertire în unități fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiții; domenii de aplicare; observații
	Denumire	Simbol		
	a. Unități de măsură geometrice			
Lungime *l*	unitate X . . .	U. X.	1 U. X. = 10^{-11} cm = 10^{-13} m	Spectrografie X
	angström	Å	1 Å = 10^{-8} cm = 10^{-10} m	Dimensii atomice
	milimicron . . .	mμ	1 mμ = 10^{-7} cm = 10^{-9} m	Spectroscopie în vizibil și ultraviolete
	micron	μ	1 μ = 10^{-4} cm = 10^{-6} m	
	centimetru . . .	cm	v. tabelele X-2 și X-3	general
	metru	m	v. tabelele X-2 și X-3	general
	țol	″	1″ = 2,54000 cm	tehnică
	milă marină *) . .	—	1 milă = 1852 m	navigație
	drum parcurs de lumină în 1 s, în vid	c	= 2,99776·10^{10} cm	fizică
	an lumină	—	= 9,4627·10^{15} m	astronomie
	parsec	—	= 3,26 ani lumină = 3,084·10^{16} m	astronomie
Arie (suprafață) A (S) $A = l^2$	milimetru pătrat .	mm^2	1 mm^2 = 10^{-2} cm^2 = 10^{-6} m^2	
	centimetru pătrat .	cm^2	1 cm^2 = 100 mm^2 = 10^{-4} m^2	
	metru pătrat . .	m^2	1 m^2 = 10^4 cm^2 = 10^{-6} km^2	
	ar	a	1 a = 100 m^2	
	hectar	ha	1 ha = 100 a = 10^4 m^2	
Volum V	milimetru cub .	mm^3	1 mm^3 = 10^{-3} cm^3 = 10^{-9} m^3	1 litru = volumul unui kilogram de apă pură, fără ter, la 4 °C și 1 atm. Când precizia măsurătorii nu trece de 1/20 000 din valoarea volumului măsurat se poate considera: 1 l = 1 dm^3; 1 ml = 1 cm^3 etc. v. notele tabelelor X-4
	centimetru cub .	cm^3	1 cm^3 = 10^3 mm^3 = 10^{-6} m^3	
	decimetru cub .	dm^3	1 dm^3 = 0,999973 l	
	metru cub . . .	m^3	1 m^3 = 10^6 cm^3 = 10^3 dm^3	
	metru cub normal	m^3N	v. tabela X-6-a	
Capacitate	mililitru	ml	1 ml = 10^{-3} l	
	litru	l	1 l = 1,000027 dm^3	
	decalitru	dal	1 dal = 10 l	
	hectolitru . .	hl	1 hl = 100 l	

*) după STAS 738-49

Scanned with OKEN Scanner

X-1 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
Unghi plan α	radian	rad	$1 \text{ rad} = \frac{200}{\pi} = 63{,}6620^g$ $1 \text{ rad} = \frac{180}{\pi} = 57{,}2958^\circ$ $= 57^\circ, 17', 45''$	1 radian = unghiul plan la centru, care cuprinde un arc de cerc de lungime egală cu raza. Aşa dar: $\alpha = \frac{\text{lungimea arcului } (s)}{\text{raza } (r)}$ Pentru un unghi de 1 radian, $s = r$ cercul $= 2\pi$ radiani $L = \frac{\pi}{2}$ radiani
	grad nou	1^g	$1^g = \frac{\pi}{200} = 0{,}01571$ rad	Submultiplii secunde centesimale şi a celei hexagesimale sunt zecimali
	minut centesimal	1^c	$1^g = 9/10 = 0{,}9^\circ$	
	secundă centesimală	1^{cc}	$1^c = 1^g/100 = 1{,}571 \cdot 10^{-4}$ rad $1^{cc} = 1^c/100 = 1{,}571 \cdot 10^{-6}$ rad	
	grad vechi . . .	1°	$1^\circ = \frac{\pi}{180} = 0{,}01745$ rad	
	minut sexagesimal	$1'$	$1^\circ = 10/9 = 1{,}1111^g$	
	secundă sexagesimală	$1''$	$1' = 1^\circ/60 = 2{,}908 \cdot 10^{-4}$ rad $1'' = 1'/60 = 4{,}866 \cdot 10^{-6}$ rad	
b. Unităţi de măsură cinematice				
Timp t	secundă . . . . . minut	s min	v. notele la tabela X-2	
	oră	h		
	zi	d		

X-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
Viteză v $v = \frac{l}{t}$	centimetru/secundă	cm/s	1 cm/s = 0,01 $m \cdot s^{-1}$ = 0,036 $km \cdot h^{-1}$	Drum parcurs în unitatea de timp
	metru/secundă	m/s	1 m/s = 100 $cm \cdot s^{-1}$ = 3,6 $km \cdot h^{-1}$	
	kilometru/oră	km/h	1 km/h = 27,7 $cm \cdot s^{-1}$ = 0,277 $m \cdot s^{-1}$	
Acceleraţie $a = \frac{v}{t}$ $= \frac{l}{t^2}$	metru pe secundă la pătrat	m/s^2	1 m/s^2 = 100 cm/s^2	Acceleraţia unui punct în mişcare rectilinie uniform variată, a cărui viteză variază cu un metru pe secundă, în fiecare secundă
	centimetru pe secundă la pătrat	cm/s^2	v. notele la tabela X-2	
Viteză unghiulară turaţie $\omega = \frac{\alpha}{t}$	rotaţii/secundă	rot/s	1 rot/s = 2π $rad \cdot s^{-1}$ = 6,2832 $rad \cdot s^{-1}$	
	rotaţii/minut	rot/min	1 rot/min = $\frac{2\pi}{60}$ rad = 0,10472 rad	
	radian/secundă	rad/s	1 rad/s = 9,5493 $rot \cdot min^{-1}$	
Frecvenţă f $f = \frac{1}{t}$	herz (1 perioadă pe secundă)	Hz		

Scanned with OKEN Scanner

-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
	c. Unităţi de măsură mecanice			
Masă m	microgram sau gamma	γ	$1\ \gamma = 10^{-3}$ mg $= 10^{-6}$ g	
	miligram	mg	1 mg $= 10^{-3}$ g	
	gram	g	v. tabelele X-2 şi X-3	unitate fundamentală
	kilogram	kg	v. tabelele X-2 şi X-3	unitate fundamentală
	tonă	t	$1\ t = 10^{3}$ kg	
	carat (metric) . .	c	$1\ c = 0{,}2$ g	pietre preţioase
Densitate (masă specifică) ρ, d $\rho = \frac{m}{v}$	—	—	v. notele generale la tabelele V-1...V-3	
Forţă F $F = m \cdot a$	newton	N	$1\ N = 10^{5}$ dyn	Forţa care într'o secundă imprimă masei de 1 kg o creştere de viteză de 1 m/s
	dyn	—	v. tabela X-2	Forţa care într'o secundă imprimă masei de 1 g o creştere de viteză de 1 cm/s

X-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
Presiune p $p = \frac{F}{A}$	newton pe metru pătrat	N/m^2	$1\ N/m^2 = 10\ dyn/cm^2$	Unitatea în sistemul MKS: forţa exercitată normal şi uniform de un newton pe suprafaţa de un metru pătrat
	dynă pe centimetru pătrat (barye)	dyn/cm^2		Unitatea în sistemul CGS
	bar	bar	$1\ bar = 10^6\ dyn/cm^2$	submultipli
	milibar	mbar	$1\ mbar = 10^{-3}\ bar = 10^3\ dyn/cm^2$	
	microbar	µbar	$1\ \mu bar = 10^{-6}\ bar = dyn/cm^2$ (= barye)	
	kilogram-forţă pe metru pătrat	kgf/m^2		Unitatea în sistemul MKfS (neutilizată)
	atmosferă tehnică (kg/cm^2)	at	$1\ at = 1\ kgf/cm^2 = 0{,}980665 \cdot 10^6\ \mu bar = 735{,}56\ mm\ Hg = 0{,}96784\ atm$	Utilizată în tehnică
	atmosferă fizică	atm	$1\ atm = 760\ mm\ Hg = 1{,}03322\ kgf/cm^2\ (at) = 1{,}013250 \cdot 10^6\ \mu bar$	Utilizată în fizică şi tehnică
	mm coloană de mercur (torr)	mm Hg	$1\ mm\ Hg = 1{,}3332237 \cdot 10^3\ \mu bar = 1/760 = 1{,}31579 \cdot 10^{-3}\ atm = 1{,}35951 \cdot 10^{-3}\ at$	Utilizată în fizică şi meteorologie
	mm coloană de apă	—	$1\ mm\ col.\ apă \approx 1\ kgf/m^2 \approx 10^{-4}\ at$	în tehnică
Viscozitate absolută η Viscozitate cinematică μ			v. notele la tabelele VIII-2	

Scanned with OKEN Scanner

X-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
Energie (lucru mecanic, energie cinetică, energie internă, cantitate de căldură, entalpie, momentul unei forţe, etc.) W, E U, H, Q $W = F \cdot l$	joule	J	1 J = 10^7 erg	Unitatea în sistemul MKS. Un joule este egal cu lucrul mecanic executat de o forţă de un newton, când punctul ei de aplicaţie se deplasează cu un metru în direcţia sensului forţei 1 J = 1 N·m 1 J = 1 W·s
	erg	erg	1 erg = 10^{-7} J	Unitatea în sistemul CGS 1 erg = 1 dyn·cm
	kilogrammetru . .	kgm	1 kgm = 9,80665 J	Unitatea în sistemul MKfS 1 kgm = 1 kgf·m
	wattsecundă . .	Ws	1 Ws = 1 J	Unităţi folosite în electrotehnică O wattsecundă (= 1 joule) este egală cu energia desvoltată de o putere de un wat în timp de o secundă
	wattoră	Wh	1 Wh = 3600 Ws	
	kilowattoră . . .	kWh	1 kWh = $3{,}6 \cdot 10^6$ Ws	
	constanta gazelor·grad	R grd	1 R grd = 8,31439 J	Unitate folosită în fizică

X-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol și ecuație de definiție	Unitatea de măsură		Relații de convertire în unități fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiții; domenii de aplicare; observații
	Denumire	Simbol		
	litru·atmosferă fizică	l·atm	1 l·atm = 101,325 J	Pentru convertirea în alte unități, v. și tabela X-6-c.
	electron-volt (abs.)	eV	1 eV = $1{,}60199 \cdot 10^{-12}$ erg	
	megaelectron-volt	MeV	1 MeV = 10^6 eV	
	echivalentul energetic al masei ($E = m \cdot c^2$)		1 g = $8{,}987 \cdot 10^{20}$ erg	
	litru·atmosferă tehnică	l·at	1 l·at = 98,0690 J = 10,00027 kgm	Unități folosite în tehnică
	cal-putere·oră	CPh	1 CPh = $2{,}64780 \cdot 10^6$ J = $2{,}7000 \cdot 10^5$ kgm	
	calorie	cal	1 cal = 4,1855 J	Unități folosite în calorimetrie și termochimie. Pentru definiția caloriei v. notele la tabelele X-4 (v. și notele la tabelele VI-12)
	kilocalorie	kcal	1 kcal = 10^3 cal	
Putere P $P = \frac{W}{t}$	watt	W	1 W = 1 J/s = 10^7 erg/s	Puterea care desvoltă uniform o energie de un joule pe secundă. Puterea desvoltată de un curent de un amper curgând sub o tensiune de un volt. 1 watt = = 1 volt·amper
	kilowatt	kW	1 kW = 10^3 W	
	kilogrammetru pe secundă	kgm/s	1 kgm/s = 9,80665 W	
	cal-putere	CP	1 CP = 75 kgm/s = 735,5 W	Se va evita utilizarea acestei unități.

X-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
		d. Unităţi de măsură termice şi calorice		
Temperatură în scara absolută T	grad absolut . .	°K	$T = 273{,}160 \pm 0{,}010 + t$	Gradul este unitatea de temperatură în scara termodinamică absolută
Temperatură în scara Celsius t, θ	grad Celsius . .	°C	Un grad este egal cu a suta parte din intervalul de temperatură dintre punctul de topire şi punctul de fierbere al apei pure, sub presiunea de o atmosferă (fizică).	
Cantitate de căldură Q	joule . . . . . caloria . . . . :	J cal	1 J = 0,23892 cal 1 cal = 4,1855 J v. mai sus şi notele la tabela X-4	Unitate folosită (tolerată) în termochimie şi în tehnică
Capacitate calorică, căldură specifică	v. notele VI-12. . .		v. tabelele VI-8	
Entropie S	clausius	Cl	1 Cl = 1 cal/grd·abs v. notele la tabelele VI-12	Unitate propusă

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea mărimii, simbol și ecuație de definiție	Unitatea de măsură		Relații de convertire în unități fundamentale sau uzuale 1 unitate =
	Denumire	Simbol	
Conductibilitate calorică λ (sau k) $\lambda = \frac{Ql}{A\Delta\theta}$ $\left(= \frac{Q}{l\Delta\theta}\right)$	$\frac{J \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot grd} =$ $\frac{erg \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot grd} =$ $\frac{cal \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot grd} =$ $\frac{kcal \cdot m}{m^2 \cdot s\ grd} =$ $\frac{kcal.}{m^2 \cdot h \cdot grd} =$	$\frac{W}{m \cdot grd}$ $\frac{erg}{cm \cdot s \cdot grd}$ $\frac{cal}{cm \cdot s \cdot grd}$ $\frac{kcal}{m \cdot s \cdot grd}$ $\frac{kcal}{m \cdot h \cdot grd}$	$1 \frac{W}{m.grd} = 10^5 \frac{erg}{cm \cdot s \cdot grd}$ $1 \frac{cal}{cm \cdot s \cdot grd} = 418{,}55 \cdot \frac{W}{m \cdot grd}$ $1 \frac{kcal}{m \cdot s \cdot grd} = 10 \frac{cal}{cm \cdot s \cdot grd}$ $1 \frac{kcal}{m \cdot h \cdot grd} = 2{,}777 \cdot 10^{-4} \frac{kcal}{m \cdot s \cdot grd} = 1{,}622 \frac{W}{m \cdot grd}$
Transmisiune calorică α (sau h) $\alpha = \frac{\lambda}{l}$	$\frac{J}{m^2 \cdot s \cdot grd}$ $\frac{erg}{cm^2 \cdot s \cdot grd}$ $\frac{cal}{cm^2 \cdot s \cdot grd}$ $\frac{kcal}{m^2 \cdot s \cdot grd}$ $\frac{kcal}{m^2 \cdot h \cdot grd}$	$\frac{W}{m^2 \cdot grd}$	$1 \frac{W}{m^2 \cdot grd} = 10^3 \frac{erg}{cm^2 \cdot s \cdot grd}$ $1 \frac{cal}{cm^2 \cdot s \cdot grd} = 4{,}185 \cdot 10^4 \frac{W}{m^2\ grd}$ $1 \frac{kcal}{cm^2 \cdot s \cdot grd} = 10^{-1} \frac{cal}{cm^2 \cdot s \cdot grd}$ $1 \frac{kcal}{m^2 \cdot h \cdot grd} = 2{,}777 \cdot 10^{-4} \frac{kcal}{m^2 \cdot s \cdot grd} = 1{,}622 \frac{W}{m^2 \cdot grd}$
Difuzivitate termică $a = \frac{\lambda}{c_p \cdot d}$	$\frac{\frac{cal}{m^2 \cdot s \cdot grd}}{\frac{cal}{g \cdot grd} \cdot \frac{g}{cm^3}} =$	$\frac{cm}{s}$	

Scanned with OKEN Scanner

X-4 (*continuare*)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură: Denumire	Unitatea de măsură: Simbol	Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
		e. Unităţi de măsură electrice şi magnetice		
		(Sistemul MKS. Unităţi fundamentale: metru, kilogram, secundă, amper)		
Cantitate de electricitate (sarcină electrică) Q $Q = It$	coulomb = amper-secundă (A s)	C	$1\ C = \frac{1}{10}$ CGS e.m.	Cantitatea de electricitate, transportată de un curent constant de un amper, într'o secundă.
	amper-oră	Ah	1 Ah = 3600 C	
Curent (intensitatea curentului) I	amper	A	$1\ A = \frac{1}{10}$ CGS e.m.	Un curent de un amper trecând printr'un solenoid cu n spire de rază r, produce în centrul acestuia un câmp $\varepsilon = \frac{2\pi nJ}{r}$ newtoni
Tensiune electrică (diferenţă de potenţial) U Potenţial V Forţă electromotoare (f.e.m.) E $U = \frac{P}{I}$	volt	V	1 V = 10^8 CGS e.m.	Tensiunea electrică între două puncte ale unui fir conductor prin care trece un curent de un amper, puterea cheltuită între cele două puncte fiind de un watt

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
Rezistenţă electrică R $R = \frac{U}{I}$	ohm	Ω	1 Ω = 10^9 CGS e.m.	Rezistenţa între două puncte ale unui conductor, când o tensiune de un volt aplicată între aceste puncte, produce un curent de un amper
Câmp electric E, ε $\varepsilon = \frac{F}{Q}$	volt pe metru . .	V/m	1 V/m = 10^6 CGS e.m.	Intensitatea câmpului electric care determină o forţă de un newton asupra unei sarcini punctuale electrice de un coulomb
Flux de inducţie magnetică Φ	weber	Wb	1 Wb = 10^8 maxwell (unitatea CGS e.m.)	Când fluxul de inducţie magnetică, străbate printr'o spiră, se produce în aceasta o f.e.m. de un volt, fluxul scăzând la zero într'o secundă
Inducţie magnetică B $B = \frac{\Phi}{A}$	weber pe metru pătrat	Wb/m²	1 Wb/m² = 10^4 gauss (unitatea CGS e.m.)	Inducţia magnetică producând un flux de un weber printr'o suprafaţă normală de un metru pătrat

Scanned with OKEN Scanner

X-4 (continuare)

Denumirea mărimii, simbol şi ecuaţie de definiţie	Unitatea de măsură		Relaţii de convertire în unităţi fundamentale sau uzuale 1 unitate =	Definiţii; domenii de aplicare; observaţii
	Denumire	Simbol		
Câmp magnetic H	*a. raţionalizat* $H = \frac{I}{2\pi r}$ amper-spiră pe metru	A·sp/m	1 A·sp/m = 10^{-3} CGS e.m. raţ.	*a.* Câmpul magnetic din centrul unei spire circulare, cu diametrul de un metru, străbătută de un curent de un amper
	b. clasic $H = \frac{2I}{r}$			*b.* Câmpul magnetic produs în jurul unui conductor liniar de lungime infinită, la o distanţă de doi metri, când în acel conductor circulă un curent de un amper
	milioersted	mOe	1 mOe = $\frac{1}{4\pi}$ A·sp/m	
Moment magnetic M_m $M_m = \frac{M}{H}$	*a. raţionalizat* weber-metru	Wb·m	1 Wb·m = 10^{10} CGS e.m. raţ.	*a.* Momentul magnetic al unei bare magnetice, normală pe un câmp magnetic uniform, de un amper-spiră pe metru, şi asupra căreia se exercită un cuplu de un newton-metru
	b. clasic newton-metru pe milioersted	$\frac{\text{N·m}}{\text{mOe}}$	1 N·m/mOe = 4π Wb·m 1 N·m/mOe = 10^{10} CGS e.m. raţ.	*b.* Idem în cazul unui câmp magnetic de un milioersted

Scanned with OKEN Scanner

Note la tabelele X-1. Unităţi de măsură. Majoritatea indicaţiilor din tabelă nu necesită nicio explicaţie suplimentară. In cele ce urmează se redau numai unele principii care au stat la baza stabilirii sistemelor de unităţi de măsură, uşurându-se astfel înţelegerea anumitor indicaţii frecvente în literatură. (Pentru unităţile de măsură fundamentale, ale mărimilor : lungime, masă şi timp, v. tabelele X-2, X-3 şi notele la aceste tabele.)

1. *Unităţile de volum şi capacitate.* Metoda cea mai exactă pentru a determina conţinutul (volumul) unui vas constă în *cântărirea* sa, întâi gol apoi plin cu un lichid (apă sau mercur) a cărui densitate se cunoaşte (v. tabela IV-3-c). Necesitatea de a folosi această metodă a condus la definirea metrologică (în anul 1799) a unei unităţi de măsură a *capacităţii*, litrul. Un litru este egal cu volumul unui kilogram de apă pură, fără aer, la temperatura densităţii maxime (circa 4 °C) şi la presiunea de o atmosferă. In consecinţă capacitatea de un litru a fost considerată egală cu volumul unui decimetru cub.

După cum s'a arătat în notele la tabela X-2, în anul 1875 a fost stabilit un nou kilogram etalon internaţional. Măsurători exacte au arătat că acest kilogram etalon este cu 27 mg mai greu decât prevede definiţia originală. Deci masa unui decimetru cub de apă pură, la temperatura densităţii maxime şi la presiunea de o atmosferă, raportată la kilogramul internaţional, este de:

0,999973 kg.

In consecinţă, volumul unui kilogram de apă, în starea celei mai mari densităţi şi la presiunea normală, adică un litru este egal cu :

1,000027 dm^3.

Valorile acestea au fost acceptate în urma hotărîrii unei conferinţe internaţionale de măsuri şi greutăţi în anul 1901.

Diferenţa de circa 1/30 000, dintre litru şi decimetru cub este fără importanţă în determinările curente de chimie analitică, aşa că este indiferent, din punct de vedere practic, dacă volumul unei soluţii folosite într'o titrare este exprimat în centimetri cubi sau în mililitri. Cotarea vaselor se face în mililitri. In măsurători exacte, de exemplu, la determinări de greutăţi atomice, sau la determinări de mare precizie ale densităţii (v. notele generale la tabelele V-1...V-3, punctul 4) preciziunea de 1/30 000 este atinsă şi chiar depăşită.

2. *Unitatea de energie.* In diversele domenii ale fizicii au fost utilizate, în cursul timpului, diferite unităţi de măsură ale energiei, bazate fiecare pe metoda respectivă de măsură : joulul în măsurători electrice, caloria în măsurători calorimetrice, electronul-volt în electronică etc. Potrivit principiului I al termodinamicii, aceste unităţi sunt interconvertibile (v. tabelele X-4 şi X-6).

Prin consens unanim s'a ales drept unitate universală a energiei *joulul*, fiind dintre toate unităţile de măsură aceea care poate fi determinată cu cea mai mare precizie prin măsurători electrice.

Având în vedere dificultăţile experimentale întâmpinate în determinarea directă a unităţilor electrice corespunzând definiţiilor din tabelele X-4, se folosesc în practică etaloane naţionale de forţă electromotoare şi rezistenţă (bazate la rândul lor pe etaloane internaţionale). In R.P.R. aceste etaloane sunt în păstrarea Comitetului de Stat pentru Tehnică. Se obişnuia să se exprime măsurătorile bazate pe aceste etaloane, în unităţi convenţionale, numite unităţi *internaţionale* (de exemplu volt int., ohm int. etc.), foarte puţin diferite de unităţile *absolute*. Incepând din 1948, s'a hotărît, prin convenţie internaţională, ca laboratoarele naţionale de măsuri şi greutăţi să emită certificate pentru pile şi rezistenţe etalon, numai în termeni de volţi, respectiv ohmi absoluţi. Ca urmare, singura unitate de energie electrică admisă astăzi este joulul absolut şi această unitate stă la baza STAS-urilor româneşti.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru convertirea măsurătorilor mai vechi în jouli absoluți, este valabilă conform STAS 862-49 (după recomandarea Comitetului Internațional de Măsuri și Greutăți din 1946) relația:

1 joule int. = 1,00020 jouli abs.

(Pentru alte unități electrice, v. mai jos).

3. *Unitatea de energie calorică.* Metodele calorimetrice moderne constau în măsurarea cantității de energie electrică necesară pentru obținerea unui anumit efect termic (de exemplu dublarea efectului termic care însoțește un proces fizic sau chimic exoterm, respectiv anularea efectului termic al unui asemenea proces, în cazul când acesta este endoterm). In consecință, rezultatele primare ale măsurătorilor calorimetrice moderne se exprimă în unități de energie electrică. Cum diferența de potențial se măsoară în volți, iar curentul în amperi, unitatea de energie rațională este și în cazul energiei calorice joulul (un joule fiind prin definiție produsul dintre un volt, un amper și o secundă).

In calculele chimice și inginerești se obișnuește însă, de mult timp, să se utilizeze caloria drept unitate de energie calorică, fiind definită în funcție de capacitatea calorică a apei. Cum aceasta variază cu temperatura, s'a considerat, prin convenție, o calorie egală cu acea cantitate de căldură care ridică temperatura unui gram de apă, dela 14,5° la 15,5 °C.

Inlocuirea acestei unități nu este posibilă imediat. Din acest motiv s'a utilizat, în anii din urmă, în calculele termodinamice exacte, *o calorie convențională*, definită în raport cu joulul și anume, înainte de 1 Ianuarie 1948 în raport cu joulul internațional și după această dată, în raport cu joulul absolut. După STAS 1647-50 relația de convertire este:

1 calorie = 4,1819 jouli abs.
1 joule abs. = 0,23912 calorii.

Această relație de convertire a fost astfel recalculată încât capacitatea calorică a apei, la 20 °C, să fie egală cu unitatea.

Comitetul internațional de măsuri și greutăți a recomandat în 1950, „caloria de 15°", mai apropiată de caloria fizicei clasice. Pentru aceasta este valabilă următoarea relație de convertire:

1 cal_{15} = 4,1855 jouli abs.
1 joule abs. = 0,23892 cal_{15}.

Capacitatea calorică a apei, în cal_{15}, este:

°C	cal_{15}	°C	cal_{15}
0	1,00762	50	0,99879
10	1,00153	60	0,99967
15	1,00000	70	1,00091
20	0,99906	80	1,00254
30	0,99825	90	1,00462
40	0,99827		

Scanned with OKEN Scanner

In calcule practice este adesea utilă o *calorie medie*, definită astfel:

$$1\ \overline{\text{cal}} = 10^{-2} \int_{0\ ^\circ\text{C}}^{100\ ^\circ\text{C}} C_{p_0}^{t}\ (\text{H}_2\text{O})\ dt,$$

a cărei convertire corespunde valorii:

$$1\ \overline{\text{cal}} = 4{,}1896 \text{ jouli abs.}$$

Tabelele internaţionale de aburi folosesc o caloric as'f·l definită:

$1\ \text{cal}_{\text{T.I.}} = (1/860) = 0.0116279$ watt·ore int.,

de unde rezultă:

$$1\ \text{cal}_{\text{T.I.}} = 4{,}18674 \text{ jouli abs.}$$
$$1\ \text{cal}_{\text{T.I.}} = 4{,}18605 \text{ jouli int.}$$
$$1 \text{ joule abs.} = 0{,}238846\ \text{cal}_{\text{T.I.}}$$

In sfârşit în unele lucrări mai noi, de mare precizie, se foloseşte o „calorie termochimică" având următoarea relaţie de convertire:

$$1\ \text{cal}_{\text{th.}} = 4{,}1840 \text{ jouli abs.}$$
$$1\ \text{cal}_{\text{th.}} = 4{,}1833 \text{ jouli int.}$$
$$1 \text{ joule abs.} = 0{,}23900\ \text{cal}_{\text{th.}}$$

In tabela VI-8-d este redată capacitatea calorică a apei între 0° şi 100 °C, în jouli absoluţi, convertirea în calorii putându-se face, după nevoie, cu ajutorul unuia din factorii de mai sus.

4. *Unităţi de măsură electrice.* Unităţile mărimilor electrice şi magnetice se împart în:

a. unităţi în sistemul practic MKS (metru, kilogram-masă, secundă), completat cu o a patra unitate fundamentală electromagnetică;

b. unităţi în sistemul general CGS (centimetru, gram-masă, secundă), cu două variante: sistemul electromagnetic şi sistemul electrostatic.

In domeniul electromagnetic, fiecare dintre aceste sisteme se subdivide în sistem clasic (sau neraţionalizat) şi sistem raţionalizat.

a. In sistemul MKS completat, a patra mărime poate fi oricare dintre mărimile electrice ale sistemului practic absolut.

A patra unitate fundamentală, în Electricitate şi Magnetism, corespunde acceptării unui etalon de permeabilitate a vidului, având valoarea numerică 10^{-7}, în sistemul MKS clasic şi $4\pi 10^{-7}$ în sistemul MKS raţionalizat.

Intr'un sistem de unităţi, fie clasic fie raţionalizat, unităţile au aceeaşi valoare oricare ar fi a patra unitate fundamentală aleasă.

b. Sistemul CGS, varianta electromagnetică clasică, se bazează pe cele trei unităţi fundamentale şi pe convenţia că permeabilitatea vidului este o mărime fără dimensiune, egală cu unitatea; în sistemul CGS, varianta electrostatică clasică, constanta dielectrică a vidului este considerată ca o mărime fără dimensiune, egală cu unitatea. Aceasta echivalează cu sisteme cu patru unităţi.

Sistemul CGS electromagnetic raţionalizat se deosebeşte prin convenţia că permeabilitatea vidului este 4π.

In tabelă sunt prezentate şi definite principalele unităţi de măsură electrice şi magnetice în sistemul practic MKS, atât în varianta clasică (neraţionalizată), cât şi în cea raţionalizată. Deasemenea sunt redate relaţiile de convertire în unităţile CGS electromagnetice clasice. Definiţiile unităţilor CGS nu sunt cuprinse în tabelă; ele pot fi însă obţinute dacă se înlocueşte numirea unităţii, în definiţia dată pentru sistemul MKS, prin numirea corespunzătoare din sistemul CGS.

Scanned with OKEN Scanner

Unităţile sistemului CGS electrostatic (CGS e. s.) se deduc din unităţile sistemului CGS electromagnetic (CGS e. m.), prin relaţiile următoare :

Intensitatea curentului : $1 \text{ CGS e. s.} = \frac{1}{3 \cdot 10^{10}} \text{ CGS e. m.}$

Cantitatea de electricitate : $1 \text{ CGS e. s.} = \frac{1}{3 \cdot 10^{10}} \text{ CGS e. m.}$

Tensiunea electrică : $1 \text{ CGS e. s.} = 3 \cdot 10^{10} \text{ CGS e. m.}$

Rezistenţa electrică : $1 \text{ CGS e. s.} = 9 \cdot 10^{20} \text{ CGS e. m.}$

Constanta dielectrică : $1 \text{ CGS e. s.} = \frac{1}{9 \cdot 10^{20}} \text{ CGS e. m. clasic.}$

Permeabilitatea vidului (μ_0) şi constanta dielectrică a vidului (ε_0) au următoarele valori :

	Sistemul MKS		Sistemul CGS electromagnetic		Sistemul CGS electrostatic
	raţionalizat	clasic	raţionalizat	clasic	
μ_0	$4\pi 10^{-7}$	10^{-7}	4π	1	$\frac{1}{9 \cdot 10^{20}}$
ε_0	$\frac{1}{4\pi 9 \cdot 10^{9}}$	$\frac{1}{9 \cdot 10^{9}}$	$\frac{1}{4\pi 9 \cdot 10^{20}}$	$\frac{1}{9 \cdot 10^{20}}$	1

Unităţile electrice şi magnetice, definite în modul descris mai sus, se numesc *absolute* fiindcă derivă din etaloanele unor unităţi de măsură fundamentale. După cum s'a arătat mai sus, în mod practic, etalonarea diferitelor aparate electrice se face în raport cu unele etaloane păstrate la Comitetul de Stat pentru Tehnică. Începând din 1948, s'a hotărît, prin convenţie internaţională, ca rezultatele tuturor măsurătorilor să fie exprimate în unităţi absolute. Relaţiile de convertire ale unităţilor internaţionale în unităţi absolute sunt :

1 J int. = 1,00020 J abs.	1 V int. = 1,00035 V abs.
1 W int. = 1,00020 W abs.	1 Ω int. = 1,00050 Ω abs.
1 A int. = 0,99985 A abs.	1 Wb int. = 1,00035 Wb abs.
1 C int. = 0,99985 C abs.	

Scanned with OKEN Scanner

X-5. UNITĂŢI DE MASĂ CHIMICE ŞI MĂRIMI MOLARE

Unitate	Simbol	Definiţie
atom-gram . . .	atom-g	un număr de grame (masă) dintr'un element egal cu greutatea sa atomică
mol (moleculă-gram)	mol	un număr de grame (masă) dintr'o substanţă egal cu greutatea sa moleculară
kilomol	kmol	1000 moli
milimol	mmol	1/1000 moli
echivalent-gram .	echiv. (val)	1. un număr de grame (masă) dintr'o substanţă egal cu greutatea sa echivalentă sau 2. $\frac{\text{atom-gram}}{\text{valenţă}}$ (în cazul unui element) 3. $\frac{\text{mol}}{\text{valenţa ionului}}$ (în cazul reacţiilor de neutralizare sau precipitare). 4. $\frac{\text{mol}}{\text{variaţia valenţei}}$ (în cazul reacţiilor de oxido-reducţie) *)

*) **Pentru aceeaşi substanţă, în reacţii diferite, un echivalent poate avea deci valori deosebite**

Pentru un gaz ideal după cele mai exacte măsurători accesibile astăzi, sunt valabile relaţiile:

$$(pV)_{0\,^\circ C}^{p=0} = (RT)_{0\,^\circ C} = 2271{,}16 \text{ jouli abs./mol}$$
$$= 22\,414{,}6 \text{ cm}^3\cdot\text{atm/mol}$$
$$= 22{,}4140 \text{ litru}\cdot\text{atm/mol}.$$

De unde rezultă:

$$R = 8{,}31439 \text{ jouli abs./grad}\cdot\text{mol}$$
$$R = 1{,}98647 \text{ cal}_{15}\text{/grad}\cdot\text{mol}$$
$$R = 82{,}0567 \text{ cm}^3\cdot\text{atm/grad}\cdot\text{mol}$$
$$R = 0{,}0820544 \text{ litru}\cdot\text{atm/grad}\cdot\text{mol}.$$

Valoarea exactă a unei alte mărimi molare importante, electronul volt pe mol, este:

1 electron-volt abs./moleculă = 96 485,3 jouli abs./mol
" = 23 052,3 cal_{15}/mol
1 electron-volt int./moleculă = 96 501,2 jouli int./mol
" = 23 056,1 cal_{15}/mol.

Scanned with OKEN Scanner

X-6. RELAŢII DE CONVERTIRE ALE DIVERSELOR UNITĂŢI DE MĂSURĂ

X-6-a. Convertirea unităţilor de volum pentru gaze

Un metru cub normal (1 m^3N) = 1 m^3 de gaz uscat de 0° şi 760 mm Hg.

$$1\ m^3N = \frac{1}{22{,}415} \text{ kilomoli}$$

Pentru a converti :	în :	se înmulţeşte cu :
1 m^3N	m^3 gaz umed la 0° şi 760 mm .	1,004
1 m^3N	m^3 gaz uscat la 15° şi 760 mm .	1,052
1 m^3N	m^3 gaz umed la 15° şi 760 mm .	1,073
1 m^3N	m^3 gaz uscat la 20° şi 760 mm .	1,073
1 m^3N	m^3 gaz umed la 20° şi 760 mm .	1,097
1 m^3 gaz umed la 0° şi 760 mm	m^3N	0,994
1 m^3 gaz uscat la 15° şi 760 mm	m^3N	0,948
1 m^3 gaz umed la 15° şi 760 mm	m^3N	0,932
1 m^3 gaz uscat la 20° şi 760 mm	m^3N	0,932
1 m^3 gaz umed la 20° şi 760 mm	m^3N	0,911

Note la tabela X-6-a. Pentru a converti volumul gazelor exprimat în m^3N, în alte unităţi şi invers, se folosesc următoarele formule care au stat şi la baza calculului factorilor tabelei de mai sus :

$$v_0 = v_t \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - s + p}{760}$$

$$v_t = v_0 \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{b - s + p};$$

în care

v_0 = volumul normal, în m^3N,
v_t = volumul gazului în alte condiţii, în m^3,
t = temperatura gazului, în grade Celsius,
b = înălţimea barometrului, în mm Hg,
p = presiunea gazului, în mm Hg (pentru presiuni sub 760 mm se trece în formulă cu semn negativ diferenţa dintre 760 şi presiunea absolută măsurată),
s = presiunea vaporilor de apă, în mm Hg, la temperatura de saturaţie, v. tabelele VI-5-e_2...e_3.

Scanned with OKEN Scanner

X-6-b. Convertirea gradelor Fahrenheit în grade Celsius şi invers

°C		°F	°C		°F
—273	—459,4		—17,2	1	33,8
—268	—450		—16,7	2	35,6
—262	—440		—16,1	3	37,4
—257	—430		—15,6	4	39,2
—251	—420		—15,0	5	41,0
—246	—410		—14,4	6	42,8
—240	—400		—13,9	7	44,6
—234	—390		—13,3	8	46,4
—229	—380		—12,8	9	48,2
—223	—370		—12,2	10	50,0
—218	—360		—11,7	11	51,8
—212	—350		—11,1	12	53,6
—207	—340		—10,6	13	55,4
—201	—330		—10,0	14	57,2
—196	—320		—9,44	15	59,0
—190	—310		—8,89	16	61,8
—184	—300		—8,33	17	63,6
—179	—290		—7,78	18	65,4
—173	—280		—7,22	19	67,2
—169	—273	—459,4	—6,67	20	68,0
—168	—270	—454	—6,11	21	69,8
—162	—260	—436	—5,56	22	71,6
—157	—250	—418	—5,00	23	73,4
—151	—240	—400	—4,44	24	75,2
—146	—230	—382	—3,89	25	77,0
—140	—220	—364	—3,33	26	78,8
—134	—210	—346	—2,78	27	80,6
—129	—200	—328	—2,22	28	82,4
—123	—190	—310	—1,67	29	84,2
—118	—180	—292	—1,11	30	86,0
—112	—170	—274	—0,56	31	87,8
—107	—160	—256	0	32	89,6
—101	—150	—238	0,56	33	91,4
—95,6	—140	—220	1,11	34	93,2
—90,0	—130	—202	1,67	35	95,0
—84,4	—120	—184	2,22	36	96,8
—78,9	—110	—166	2,78	37	98,6
—73,3	—100	—148	3,33	38	100,4
—67,8	—90	—130	3,89	39	102,2
—62,2	—80	—112	4,44	40	104,0
—56,7	—70	—94	5,00	41	105,8
—51,1	—60	—76	5,56	42	107,6
—45,6	—50	—58	6,11	43	109,4
—40,0	—40	—40	6,67	44	111,2
—34,4	—30	—22	7,22	45	113,0
—28,9	—20	—4	7,78	46	114,8
—23,3	—10	14	8,33	47	116,6
—17,8	0	32	8,89	48	118,4

X-6-b (continuare)

°C		°F	°C		°F
9,44	**49**	120,2	36,1	**97**	206,6
10,0	**50**	122,0	36,7	**98**	208,4
10,6	**51**	123,8	37,2	**99**	210,2
11,1	**52**	125,6	37,8	**100**	212,0
11,7	**53**	127,4	38	**100**	212
12,2	**54**	129,2	43	**110**	230
12,8	**55**	131,0	49	**120**	248
13,3	**56**	132,8	54	**130**	266
13,9	**57**	134,6	60	**140**	284
14,4	**58**	136,4	66	**150**	302
15,0	**59**	138,2	71	**160**	320
15,6	**60**	140,0	77	**170**	338
16,1	**61**	141,8	82	**180**	356
16,7	**62**	143,6	88	**190**	374
17,2	**63**	145,4	93	**200**	392
17,8	**64**	147,2	99	**210**	410
18,3	**65**	149,0	100	**212**	413
18,9	**66**	150,8	104	**220**	428
19,4	**67**	152,6	110	**230**	446
20,0	**68**	154,4	116	**240**	464
20,6	**69**	156,2	121	**250**	482
21,1	**70**	158,0	127	**260**	500
21,7	**71**	159,8	132	**270**	518
22,2	**72**	161,6	138	**280**	536
22,8	**73**	163,4	143	**290**	554
23,3	**74**	165,2	149	**300**	572
23,9	**75**	167,0	154	**310**	590
24,4	**76**	168,8	160	**320**	608
25,0	**77**	170,6	166	**330**	626
25,6	**78**	172,4	171	**340**	644
26,1	**79**	174,2	177	**350**	662
26,7	**80**	176,0	182	**360**	680
27,2	**81**	177,8	188	**370**	698
27,8	**82**	179,6	193	**380**	716
28,3	**83**	181,4	199	**390**	734
28,9	**84**	183,2	204	**400**	752
29,4	**85**	185,0	210	**410**	770
30,0	**86**	186,8	216	**420**	788
30,6	**87**	188,6	221	**430**	806
31,1	**88**	190,4	227	**440**	824
31,7	**89**	192,2	232	**450**	842
32,2	**90**	194,0	238	**460**	860
32,8	**91**	195,8	243	**470**	878
33,3	**92**	197,6	249	**480**	896
33,9	**93**	199,4	254	**490**	914
34,4	**94**	201,2	260	**500**	932
35,0	**95**	203,0	266	**510**	950
35,6	**96**	204,8	271	**520**	968

Scanned with OKEN Scanner

X-6-b (continuare)

°C		°F	°C		°F
277	**530**	986	543	**1010**	1850
282	**540**	1004	549	**1020**	1868
288	**550**	1022	554	**1030**	1886
293	**560**	1040	560	**1040**	1904
299	**570**	1058	566	**1050**	1922
304	**580**	1076	571	**1060**	1940
310	**590**	1094	577	**1070**	1958
316	**600**	1112	582	**1080**	1976
321	**610**	1130	588	**1090**	1994
327	**620**	1148	593	**1100**	2012
332	**630**	1166	599	**1110**	2030
338	**640**	1184	604	**1120**	2048
343	**650**	1202	610	**1130**	2066
349	**660**	1220	616	**1140**	2084
354	**670**	1238	621	**1150**	2102
360	**680**	1256	627	**1160**	2120
366	**690**	1274	632	**1170**	2138
371	**700**	1292	638	**1180**	2156
377	**710**	1310	643	**1190**	2174
382	**720**	1328	649	**1200**	2192
388	**730**	1346	654	**1210**	2210
393	**740**	1364	660	**1220**	2228
399	**750**	1382	666	**1230**	2246
404	**760**	1400	671	**1240**	2264
410	**770**	1418	677	**1250**	2282
416	**780**	1436	682	**1260**	2300
421	**790**	1454	688	**1270**	2318
427	**800**	1472	693	**1280**	2336
432	**810**	1490	699	**1290**	2354
438	**820**	1508	704	**1300**	2372
443	**830**	1526	710	**1310**	2390
449	**840**	1544	716	**1320**	2408
454	**850**	1562	721	**1330**	2426
460	**860**	1580	727	**1340**	2444
466	**870**	1598	732	**1350**	2462
471	**880**	1616	738	**1360**	2480
477	**890**	1634	743	**1370**	2498
482	**900**	1652	749	**1380**	2516
488	**910**	1670	754	**1390**	2534
493	**920**	1688	760	**1400**	2552
499	**930**	1706	766	**1410**	2570
504	**940**	1724	771	**1420**	2588
510	**950**	1742	777	**1430**	2606
516	**960**	1760	782	**1440**	2624
521	**970**	1778	788	**1450**	2642
527	**980**	1796	793	**1460**	2660
532	**990**	1814	799	**1470**	2678
538	**1000**	1832	804	**1480**	2696

Scanned with OKEN Scanner

X-6-b (continuare)

°C		°F	°C		°F
810	**1490**	2714	1077	**1970**	3578
816	**1500**	2732	1082	**1980**	3596
821	**1510**	2750	1088	**1990**	3614
827	**1520**	2768	1093	**2000**	3632
832	**1530**	2786	1099	**2010**	3650
838	**1540**	2804	1104	**2020**	3668
843	**1550**	2822	1110	**2030**	3686
849	**1560**	2840	1116	**2040**	3704
854	**1570**	2858	1121	**2050**	3722
860	**1580**	2876	1127	**2060**	3740
866	**1590**	2894	1132	**2070**	3758
871	**1600**	2912	1138	**2080**	3776
877	**1610**	2930	1143	**2090**	3794
882	**1620**	2948	1149	**2100**	3812
888	**1630**	2966	1154	**2110**	3830
893	**1640**	2984	1160	**2120**	3848
899	**1650**	3002	1166	**2130**	3866
904	**1660**	3020	1171	**2140**	3884
910	**1670**	3038	1177	**2150**	3902
916	**1680**	3056	1182	**2160**	3920
921	**1690**	3074	1188	**2170**	3938
927	**1700**	3092	1193	**2180**	3956
932	**1710**	3110	1199	**2190**	3974
938	**1720**	3128	1204	**2200**	3992
943	**1730**	3146	1210	**2210**	4010
949	**1740**	3164	1216	**2220**	4028
954	**1750**	3182	1221	**2230**	4046
960	**1760**	3200	1227	**2240**	4064
966	**1770**	3218	1232	**2250**	4082
971	**1780**	3236	1238	**2260**	4100
977	**1790**	3254	1243	**2270**	4118
982	**1800**	3272	1249	**2280**	4136
988	**1810**	3290	1254	**2290**	4154
993	**1820**	3308	1260	**2300**	4172
999	**1830**	3326	1266	**2310**	4190
1004	**1840**	3344	1271	**2320**	4208
1010	**1850**	3362	1277	**2330**	4226
1016	**1860**	3380	1282	**2340**	4244
1021	**1870**	3398	1288	**2350**	4262
1027	**1880**	3416	1293	**2360**	4280
1032	**1890**	3434	1299	**2370**	4298
1038	**1900**	3452	1304	**2380**	4316
1043	**1910**	3470	1310	**2390**	4334
1049	**1920**	3488	1316	**2400**	4352
1054	**1930**	3506	1321	**2410**	4370
1060	**1940**	3524	1327	**2420**	4388
1066	**1950**	3542	1332	**2430**	4406
1071	**1960**	3560	1338	**2440**	4424

Scanned with OKEN Scanner

X-6-b (continuare)

°C		°F	°C		°F
1343	**2450**	4442	1510	**2750**	4982
1349	**2460**	4460	1516	**2760**	5000
1354	**2470**	4478	1521	**2770**	5018
1360	**2480**	4496	1527	**2780**	5036
1366	**2490**	4514	1532	**2790**	5054
1371	**2500**	4532	1538	**2800**	5072
1377	**2510**	4550	1543	**2810**	5090
1382	**2520**	4568	1549	**2820**	5108
1388	**2530**	4586	1554	**2830**	5126
1393	**2540**	4604	1560	**2840**	5144
1399	**2550**	4622	1566	**2850**	5162
1404	**2560**	4640	1571	**2860**	5180
1410	**2570**	4658	1577	**2870**	5198
1416	**2580**	4676	1582	**2880**	5216
1421	**2590**	4694	1588	**2890**	5234
1427	**2600**	4712	1593	**2900**	5252
1432	**2610**	4730	1599	**2910**	5270
1438	**2620**	4748	1604	**2920**	5288
1443	**2630**	4766	1610	**2930**	5306
1449	**2640**	4784	1616	**2940**	5324
1454	**2650**	4802	1621	**2950**	5342
1460	**2660**	4820	1627	**2960**	5360
1466	**2670**	4838	1632	**2970**	5378
1471	**2680**	4856	1638	**2980**	5396
1477	**2690**	4874	1643	**2990**	5414
1482	**2700**	4892	1649	**3000**	5432
1488	**2710**	4910			
1493	**2720**	4928			
1499	**2730**	4946			
1504	**2740**	4964			

Factori de interpolare

°C		°F	°C		°F	°C		°F
0,56	**1**	1,8	2,78	**5**	9,0	4,44	**8**	14,4
1,11	**2**	3,6	3,33	**6**	10,8	5,00	**9**	16,2
1,67	**3**	5,4	3,89	**7**	12,6	5,56	**10**	18,0
2,22	**4**	7,2						

Note la tabela X-6-b. Numerele tipărite cu caractere grase reprezintă temperatura, în grade Celsius sau în grade Fahrenheit, pe care dorim să o convertim. Pentru a converti grade Fahrenheit în grade Celsius, temperatura echivalentă se găseşte în coloana din stânga; pentru a converti grade Celsius în grade Fahrenheit, temperatura echivalentă se găseşte în coloana din dreapta.

Scanned with OKEN Scanner

X-6-c. Relații de convertire ale unităților de energie

(Valori rotunjite)

Dat \ Căutat	joule (watt·secundă)	erg	kilowattoră	calorie	kilogram·metru	calputere·secundă	calputere·oră
	J	erg	kWh	cal	kgm	CPs	CPh
joule	1	10^{7}	$2{,}777\cdot10^{-7}$	0,23892	0,1020	$1{,}360\cdot10^{-3}$	$3{,}777\cdot10^{-7}$
erg	10^{-7}	1	$2{,}777\cdot10^{-14}$	$2{,}3892\cdot10^{-8}$	$1{,}020\cdot10^{-8}$	$1{,}360\cdot10^{-10}$	$3{,}777\cdot10^{-14}$
kilowattoră	$3{,}600\cdot10^{6}$	$3{,}600\cdot10^{13}$	1	$8{,}601\cdot10^{5}$	$3{,}671\cdot10^{5}$	$4{,}895\cdot10^{3}$	1,360
calorie	4,1855	$4{,}1855\cdot10^{7}$	$1{,}162\cdot10^{-6}$	1	0,4269	$5{,}692\cdot10^{-3}$	$1{,}581\cdot10^{-6}$
kilogram·metru	9,8066	$9{,}8066\cdot10^{7}$	$2{,}723\cdot10^{-6}$	2,3430	1	$1{,}334\cdot10^{-2}$	$3{,}704\cdot10^{-6}$
calputere·secundă	$7{,}355\cdot10^{2}$	$7{,}355\cdot10^{9}$	$2{,}042\cdot10^{-4}$	$1{,}757\cdot10^{2}$	75	1	$2{,}777\cdot10^{-4}$
calputere·oră	$2{,}648\cdot10^{6}$	$2{,}648\cdot10^{13}$	0,7353	$6{,}327\cdot10^{5}$	$2{,}700\cdot10^{5}$	$3{,}600\cdot10^{3}$	1

(continuare)

Dat \ Căutat	joule (watt·secundă)	erg	kilowatt·secundă	kilocalorie	centimetru cub atmosferă (fizică)	litru·atmosferă (tehnică	constanta gazelor·grad
	J	erg	kWs	kcal	$cm^3\cdot atm$	l·at	R·grd
joule	1	10^{7}	10^{-3}	$2{,}3892\cdot10^{-4}$	9,8692	$1{,}019\cdot10^{-2}$	0,1202
erg	10^{-7}	1	10^{-10}	$2{,}3892\cdot10^{-11}$	$9{,}869\cdot10^{-7}$	$1{,}019\cdot10^{-9}$	$1{,}202\cdot10^{-8}$
kilowatt·secundă	10^{3}	10^{10}	1	0,23892	$9{,}869\cdot10^{3}$	10,19	$1{,}202\cdot10^{2}$
kilocalorie	$4{,}1855\cdot10^{3}$	$4{,}1855\cdot10^{10}$	4,1855	1	$4{,}13075\cdot10^{4}$	42,650	$5{,}031\cdot10^{2}$
$cm^3\cdot atm$	0,101325	$1{,}01325\cdot10^{6}$	$1{,}01325\cdot10^{-4}$	$2{,}421\cdot10^{-5}$	1	$1{,}033\cdot10^{-3}$	$1{,}218\cdot10^{-2}$
l·at	98,0690	$9{,}8069\cdot10^{8}$	$9{,}8069\cdot10^{-2}$	$2{,}343\cdot10^{-2}$	$9{,}678\cdot10^{2}$	1	11,788
R. grd	8,31439	$8{,}314\cdot10^{7}$	$8{,}314\cdot10^{-3}$	$1{,}9865\cdot10^{-3}$	82,057	$8{,}472\cdot10^{-2}$	1

Scanned with OKEN Scanner

X-6-d. Unităţi de măsură străine

X-6-d$_1$. Convertirea unităţilor de măsură străine în unităţi metrice

Următoarele unităţi :	*sunt înregistrate sub :*	*Prescurtări :*
inch pătrat	square inch	sqin
inch cub	cubic inch	cuin
lb (libră)	pound	lb
libre pe inch pătrat	pound/square inch	psi
mercur	Hg	Hg
metru cub normal (gaz 0° ; 760 mm Hg)	m³N	m³N
picior pătrat	square foot	sqft
picior cubic	cubic foot	cuft
ţol	inch şi ţol	in şi″
ţol pătrat	square inch	sqin
ţol cubic	cubic inch	cuin
uncie	ounce	oz

Pentru a converti :	în :	înmulţiţi cu :
acre	ha	0,40468
acre	m²	4046,8
barrel (engl.)	m³	0,163656
barrel (S.U.A.)	m³	0,1192414
barrel de petrol (S.U.A.)	l	158,758
barrel de petrol (S.U.A.)	tonă	v. tabela X-6-e
British Thermal Unit (B.T.U.)	kcal	0,2520
B.T.U.	kWh	0,0002929
B.T.U.	kgm	107,58
B.T.U./cubic foot	kcal/ m³	8,8997
B.T.U./(cubic foot·°F)	kcal/(m³·°C)	16,017
B.T.U./(cubic foot·oră)	kcal/(m³·h)	8,9
B.T.U./(foot·oră·°F)	kcal/(m·h·°C)	1,49
B.T.U./(inch·oră·°F)	kcal/(m·h·°C)	17,87
B.T.U. inch/(sq·foot·oră·°F)	kcal·m/(m²·h·°C)	0,124
B.T.U. foot/(sq·foot·oră·°F)	kcal·m/(m²·h·°C)	1,49
B.T.U./pound (av.)	kcal/kg	0,556
B.T.U./(pound·°F)	kcal/(kg·°C)	1,00
B.T.U./secundă	CP	1,43
B.T.U./secundă	kW	1,054
B.T.U./secundă	kgm/s	107,58
B.T.U./square foot	kcal/cm²	0,0002713
B.T.U./square inch	kcal/cm²	0,039076
B.T.U./square inch	kcal/m²	390,76
bushel (engl.)	l	36,3677
bushel (S.U.A.)	l	35,2393
chain	m	20,12
cubic foot	l (= dm³)	28,317
cubic foot	m³	0,028317
cubic foot (la 60 °F, 30 inches, uscat)	m³N	0,02635
cubic foot/pound (av.)	m³/kg sau l/g	0,0624

X-6-d_1 (continuare)

Pentru a converti :	în :	înmulţiţi cu :
cubic inch	cm^3	16,387
cubic yard	m^3	0,76455
dram	g	1,77185
foot	m	0,304800
foot/minut	m/s	0,00508
foot pound (av.)	joule	1,355
foot pound (av.)	kgm	0,1383
foot pound	Wh	0,0003766
foot pound/secundă	kgm/s	0,138349
foot pound/secundă	CP	0,00184
foot pound/secundă	W	1,3551
foot pound/cubic foot	kgm/m^3	4,8807
foot/secundă	km/h	1,0973
foot/(secundă)^2	m/s^2	0,305
gallon (engl.)	l	4,54608
gallon (S.U.A.)	l	3,78543
gallon petrol (S.U.A.)	l	3,77994
grain (av. şi troy)	g	0,0648
horse power (H.P.)	B.T.U./secundă	0,7074
horse power	feet pounds-secundă	550
horse power	kcal/h	641,24
horse power	kcal/s	0,1783
horse power	kW	0,7458
horse power	kgm/s	76,040
horse power	CP	1,0139
inch v. şi ţol		
inch (engl.)	mm	25,399956
inch (S.U.A.) (= 1/0,3937)	mm	25,400051
inch Hg	atm	0,0334
inch Hg	pounds (av.)/sq. inch	0,490
inch Hg	at	0,03455
inch apă	kg/cm^2 (at)	0,002539
inch apă	atm	0,002458
inch apă	pounds (av.)/sq. foot	5,195
inch apă	pounds (av.)/sq. inch	0,0360
inch apă	at	0,002527
inch pound (av.)	kgcm	1,152
libre v. pound		
long ton v. ton		
mile (admir.)	km	1,8551
mile (marină)	km	1,85317
mile (statute)	km	1,60934
mile (marină)/oră (nod)	km/oră	1,852
ounce (av.)	g	28,3495
ounce (troy)	g	31,1
ounce/square yard	g/m^2	33,8
pound (av.)	g	453,592428
pound (troy)	g	373,242
pound (av.)/acre	kg/ha	1,12

X-6-d_1 (continuare)

Pentru a converti :	în :	înmulţiţi cu :
pound (av.)/cubic foot	g/cm³ = kg/l = t/m³	0,01602
pound (av.)/cubic foot	kg/m³	16,01533
pound (av.)/(cubic foot·oră)	kg/(m³·h)	16,03
pound (av.)/cubic foot (la 60 °F. 30 inches)	g/cm³N	0,017
pound (av.)/cubic inch	kg/cm³	0,02768
pound (av.)/foot	kg/m	1,48815
pound (av.)/gallon (engl.)	g/l = kg/m³	99,8
pound (av.)/gallon (S.U.A.)	g/l = kg/m³	119,8
pound (av.)/horse power	kg/CP	0,4475
pound (av.)/inch	kg/m	17,85
pound (av.)/square foot	dyn/cm²	479
pound (av.)/square foot	inches apă	0,1925
pound (av.)/square foot	kg/m²	4,8825
pound (av.)/square foot	kg/cm²	0,00049
pound (av.)/square foot·oră)	kg/(m²·h)	4,8825
pound (av.)/square inch	inches Hg	2,042
pound (av.)/square inch	inches apă	27,8
pound (av.)/square inch	at	0,07035
pound (av.)/square inch	mm Hg	51,7
pound (av.)/1000 sq. inch	kg/mm²	0,7031
pound (av.)/square inch	atm	0,0681
pound (av.)/square yard	kg/m²	0,5425
quart. (engl.)	l	1,136
quart. (S.U.A.)	l	0,94636
quintal	kg	100,00
secunde Redwood v. tab. VIII-2-t		
secunde Saybold v. tab. VIII-2-t		
short ton v. ton		
square foot	cm²	929,03
square foot	m²	0,0929
square inch	cm²	6,4516
square inch	m²	0,00064516
square mile	km²	2,58994
square yard	m²	0,83613
therm	kcal	25210
ton (engl.)	kg	1016,047
ton, long (S.U.A.) *)	kg	1016,047
ton ocean (navală)	m³	1,1327
ton, register	m³	2,8317
ton, short = net ton (S.U.A.)	kg	907,1853
ton/square inch (engl.)	atm	152,4
ton/square inch (engl.)	kg/mm²	1,575
ţol **) (în măsurători industriale)	mm	25,400000
yard (= 3 feet)	m	0,914400
yard pound	kgm	0,415

*) Se obişnueşte exprimarea materiilor prime în long tons şi a produselor fabricate în short tons.

**) După STAS 1250-50, unde se găseşte şi o tabelă a multiplilor şi submultiplilor de ţol.

X-6-1. Convertirea unităţilor metrice în unităţi de măsură străine

Pentru a converti :	în :	înmulţiţi cu :
a (= 100 m²)	acre	0,0247
at	inches Hg	28,959
at	inches apă	393,70113
at	pounds (av.)/square inch	14,223
atm	inches Hg	29,922
atm	inches apă	407,364
atm	pounds (av.)/square inch	14,696
cm	inch (ţol)	0,39370079
cm²	square feet	0,00108
cm²	square inches	0,155001
cm³	cubic feet	0,00003532
cm³	cubic inches	0,061024
CP	B.T.U./secundă	0,6975
CP	feet pounds (av.)/secundă	544,0
CP	horse powers	0,9863
dm³	cubic feet	0,035319
dyn/cm²	pounds (av.)/square foot	0,002087
g	drams	0,5645
g	grains (av. şi troy)	15,4323
g	ounces (av.)	0,03527
g	ounces (troy)	0,0322
g	pounds (av.)	0,002205
g	pounds (troy)	0,00268
g/cm³	pounds (av.)/cubic foot	62,4
g/l	pounds/gallon (engl.)	0,01
g/l	pounds/gallon (S.U.A.)	0,0085
g/m²	ounces/square yard	0,03
g/m³N	grains/cubic foot (la 60 °F, 30 inches)	0,414
g/cm³N	pounds/cubic foot (la 60 °F, 30 inches)	59,21
hl	barrels (petrol) (S.U.A.)	0,630
kcal	B.T.U.	3,968
kcal/cm²	B.T.U./square inch	25,59
kcal/h	horse powers	0,00156
kcal/(kg·°C)	B.T.U./(pound·°F)	0,999
kcal/(kg·°C) entropie	Entropy units	1,0
kcal/(m·h·°C)	B.T.U./(inch·oră·°F)	0,056
kcal/m²	B.T.U./square inch	0,002559
kcal/m³	B.T.U./cubic foot	0,011225
kcal/(m³·h)	B.T.U./(cubic foot·oră)	0,1123
kcal/(m³·°C)	B.T.U./(cubic foot·°F)	0,0624
kcal/s	horse powers	5,61
kg	lbs (= pounds av.)	2,20462
kg	lbs (= pounds troy)	2,67923
kg	ounces (av.)	35,27
kg	ounces (troy)	32,15
kg/cm²	inches apă	395,7

Scanned with OKEN Scanner

X-6-d_2 (continuare)

Pentru a converti :	în	înmulţiţi cu :
kg/cm²	pounds (av.)/square foot	2040
kg/cm²	pounds (av.)/square inch	14,223
kg/cm³	pounds (av.)/cubic inch	36,1253
kg/ha	pounds (av.)/acre	0,89
kg/l	pounds (av.)/cubic foot	62,4
kg/m	pounds (av.)/foot	0,67197
kg/m	pounds (av.)/inch	0,0561
kg/m²	pounds (av.)/square foot	0,2048
kg/mm²	pounds (av.)/1000 sq. inch	1,423
kg/m³	pounds (av.)/cubic foot	0,06244
kg/m³	pounds (av.)/gallon (engl.)	0,01
kg/m³	pounds (av.)/gallon (S.U.A.)	0,0083
kg/(m³·h)	pounds (av.)/(cubic foot·oră)	0,0624
km	miles (marină)	0,5399
km	miles (statute)	0,6214
km²	square miles	0,3861
kW	B.T.U./secundă	0,949
kW	feet·pounds (av.)/secundă	738,0
kW	horse powers	1,3418
kWh	B.T.U.	3414,2
kgm	B.T.U.	0,009302
kgm	feet pounds (av.)	7,233
kgm	yards pounds (av.)	2,409
kgm/m³	feet pounds/cubic foot	0,205
kgm/s	feet pounds/secundă	7,233
kgm/s	horse powers	0,013151
l	bushels (engl.)	0,0275
l	bushels (S.U.A.)	0,02837
l	cubic feet	0,0353165
l	gallons (engl.)	0,2201
l	gallons (S.U.A.)	0,2642
l	gallons petrol (S.U.A.)	0,2647
l/km	gallons (engl.)/mile	0,355
l/km	gallons (S.U.A.)/mile	0,424
l/l	gallons (engl.)/cubic foot	6,25
l/l	gallons (S.U.A.)/cubic foot	7,45
m	feet	3,280843
m	inches	39,37
m	yards	1,0936132
m/s	feet/minut	196,85
m/s	feet/secundă	3,281
m²	acres	0,000247
m²	square feet	10,7642
m²	square inch	1550,05
m²	square yards	1,19602
m³	barrels (engl.)	6,110
m³	barrels (S.U.A.)	8,386
m³	bushels (S.U.A.)	27,512
m³	cubic feet	35,3166

Scanned with OKEN Scanner

X-6-d_2 (continuare)

: Pentru a converti :	în :	înmulţiţi cu :
m^3	cubic inches	61026,2
m^3	cubic yards	1,30786
m^3	gallons (engl.)	220,09
m^3	gallons (S.U.A.)	264,17
m^3N	cubic feet (la 60 °F, 30 inches; uscat)	37,22
m^3N	cubic feet (la 60 °F, 30 inches; umed)	37,97
m^3N	m^3 (la 60 °F, 30 inches; uscat)	1,054
m^3N	m^3 (la 60 °F, 30 inches; umed)	1,073
m^3/kg	cubic feet/pound (av.)	16,01
mm	inches	0,03937
t	long tons	0,984206
t	net tons = short tons	1,10231
t/m^2	long tons/square foot	0,0914
t/m^3	long tons/cubic foot	0,02787
t/m^3	pounds/cubic foot	62,04
torr (mm Hg)	pounds (av.)/square inch	0,01935
W	feet pound (av.)/secundă	0,738
Wh	feet pounds	2655

Note la tabelele X-6-d. Pentru utilizarea tabelelor nu este necesară nicio explicaţie.

Privitor la sistemele şi unităţile de măsură din ţările care nu au adoptat încă sistemul metric, sunt de făcut următoarele observaţii :

Se tinde de câtva timp la o uniformizare a unităţilor de lungime, în sensul următor :

$$1 \text{ yard (engl)} = 1 \text{ yard (S.U.A.)} = 1 \text{ yd} = \frac{36}{39{,}370079} \text{ metri} = 0{,}91440000 \text{ m},$$

de unde rezultă :

$$1 \text{ inch} = 25{,}40000 \text{ mm}.$$

Acest inch convenţional este egal cu ţolul U.R.S.S. (1 totşca = 1/2800 arşini) şi cu etalonul de oţel internaţional (v. tabela X-4).

In S.U.A. unităţile fundamentale legale sunt metrul etalon şi kilogramul etalon internaţionale, aşa cum au fost definite în tabela X-2. Relaţiile de convertire legale ale acestor unităţi fundamentale, în unităţile convenţionale, valabile în această ţară, sunt :

$$1 \text{ metru} = 39{,}37 \text{ inches}$$

$$1 \text{ yard} = \frac{3600}{3937} \text{ metri} = 0{,}914401829 \text{ m}$$

$$1 \text{ inch} = \frac{1}{39{,}37} \text{ metri} = 25{,}4000508 \text{ mm}$$

$$1 \text{ pound avoirdupois} = 453{,}5924277 \text{ grame}$$

$$1 \text{ pound troy} = \frac{5760}{7000} \text{ pound avoirdupois}$$

$$1 \text{ gallon} = 231 \text{ cubic inches}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru masă sunt valabile în S.U.A. şi în Anglia şi coloniile ei două sisteme de unităţi: avoirdupois (av.) şi troy (tr.) ultimul valabil numai pentru metalele nobile primul pentru toate celelalte utilizări. (Un al treilea sistem, apothecary, se utilizează numai pentru droguri şi nu este considerat în prezenta tabelă.) Un *grain troy*; *ounce* şi *pound* au însă, în cele două sisteme, valori numerice diferite (v. tabela).

In Anglia şi coloniile ei, unitatea legală de lungime este *yardul*, adică lungimea, la 62 °F, marcată pe o bară de bronz. *Poundul* este masa unui bloc de platină.

Un *yard* = 0,91439862$_4$ metri. Unităţile de lungime *inch* şi *foot*, actualmente în vigoare în Anglia, sunt egale cu cele valabile în S.U.A., aşa cum au fost definite mai sus. Vechiul *inch* englez (= 25,399956 mm) a ieşit din uz.

Unitatea de masă *pound* (av.), valabilă în Anglia şi coloniile ei, are aceeaşi valoare ca aceea din S.U.A. Unitatea de capacitate *gallon* englez este cu circa 20% mai mare decât gallonul valabil în S.U.A.

Unitatea pentru cantitatea de căldură B.T.U. (British Thermal Unit) este egală cu cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui pound de apă cu un grad Fahrenheit. 1 B.T.U. este egală cu aproximativ $^1/_4$ kcal (v. relaţia exactă de convertire în tabelă).

X-6-e. Convertirea unităţilor volumetrice de petrol (barile) în unităţi de greutate (tone)

Factor × număr de barile = tone

Produs	Factor	Densitate admisă g/cm³	Produs	Factor	Densitate admisă g/cm³
Ţiţei	7,00	0,90	Combustibil distilat	6,96	0,905
Benzină	8,50	0,74	Disolvant uşor	7,29	0,865
Petrol lampant	7,75	0,81	Disolvant greu	6,96	0,905
Ulei de uns	7,00	0,90	Ulei de parafină	6,98	0,903
Păcură	6,60	0,95	Bitum pentru drumuri	6,50	0,969
Motorină	7,25	0,87			

Note la tabela X-6-e. In unele ţări, produsele petroliere se măsoară după volum, în barile de petrol (un baril fiind egal cu 42 galoane de petrol = 158,8 litri); în Europa, produsele petroliere în cantităţi mari se măsoară în greutate şi anume în tone. Pentru convertire este necesar să se cunoască densitatea produsului. Tabela alăturată permite o convertire aproximativă pentru principalele produse petroliere, caracterizate şi prin densitatea lor.

Pentru a converti barile de petrol americane, în m³, se înmulţeşte numărul de barile cu factorul 0,1588.

Scanned with OKEN Scanner

X-7. TABELE MATEMATICE

X-7-a. Mantisele logaritmilor decadici cu patru zecimale

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	*Părţi proporţionale* 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	27	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11

Scanned with OKEN Scanner

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Scanned with OKEN Scanner

Părţi proporţionale (continuare)

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	4	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	4	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
100	00000	00043	00087	00130	00173	00217	00260	00303	00346	00389	4	9	13	17	22	26	30	35	39
101	00432	00475	00518	00561	00604	00647	00689	00732	00775	00817	4	9	13	17	22	26	30	34	39
102	00860	00903	00945	00988	01030	01072	01115	01157	01199	01242	4	8	13	17	21	25	30	34	38
103	01284	01326	01368	01410	01452	01494	01536	01578	01620	01662	4	8	13	17	21	25	29	34	38
104	01703	01745	01787	01828	01870	01912	01953	01995	02036	02078	4	8	12	17	21	25	29	33	37
105	02119	02160	02202	02243	02284	02325	02366	02407	02449	02490	4	8	12	16	21	25	29	33	37
106	02531	02572	02612	02653	02694	02735	02776	02816	02857	02898	4	8	12	16	20	24	28	32	36
107	02938	02979	03019	03060	03100	03141	03181	03222	03262	03302	4	8	12	16	20	24	28	32	36
108	03342	03383	03423	03463	03503	03543	03583	03623	03663	03703	4	8	12	16	20	24	28	32	36
109	03743	03782	03822	03862	03902	03941	03981	04021	04060	04100	4	8	12	16	20	24	28	31	36
110	04139	04179	04218	04258	04297	04336	04376	04415	04454	04493	4	8	12	16	20	24	28	31	36
Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Scanned with OKEN Scanner

X-7-b. Câteva reguli de calcul cu puteri şi logaritmi

Puteri:

$a^2 = a \cdot a$ $\quad a^3 = a \cdot a \cdot a$ $\quad a^{1/2} \cdot a^{1/2} = a^{1/2+1/2} = a^1$

$a^1 = a$ $\quad a^0 = 1$ $\quad a^{2/3} = (a^2)^{1/3} = \sqrt[3]{a^2}$

$a^{-1} = \frac{1}{a}$ $\quad a^{-n} = \frac{1}{a^n}$ $\quad a^{-1/2} = \frac{1}{a^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{a}}$

$a^2 \cdot a^3 = a^{2+3}$ $\quad a^{1/2} = \sqrt[2]{a}$ $\quad \left(\frac{a}{b}\right)^n = \frac{a^m}{b}$.

Logaritmi cu baza zece. Dacă $n = 10^m$, atunci $\log n = m$.

In consecinţă:

$\log 1 = 0$ $\quad \log 100 = 2$ $\quad \log 2 = 0{,}30103$

$\log 10 = 1$ $\quad \log 1000 = 3$ etc. $\quad \log 20 = 1{,}30103$

$\log 200 = 2{,}30103$ etc.

Logaritmii numerelor cuprinse între 0 şi 1 sunt negativi, de exemplu:

$\log 0{,}1 = -1$ $\quad \log 0{,}001 = -3$

$\log 0{,}01 = -2$ $\quad \log 0{,}2 = -0{,}69897$ sau $0{,}30103 - 1$.

In loc de $0{,}30103 - 1$, se scrie adesea $\bar{1}{,}30103$. Observaţie: nu trebue să se confunde un logaritm negativ cu un logaritm având mantisă pozitivă şi caracteristică negativă. Pentru a găsi numărul corespunzând logaritmului negativ $-3{,}37366$ (care nu trebue confundat cu $\bar{3}{,}37366$) se desparte caracteristica de mantisă, scăzându-se ultima din unitate:

$$-3{,}37366 = 0{,}62634 - 4 \text{ (care se poate scrie şi } \bar{4}{,}62634).$$

Mantisei pozitive, astfel obţinute, îi corespunde în tabelă, numărul 423, iar caracteristica -4 arată că prima cifră semnificativă ocupă locul al patrulea după virgulă. Numărul corespunzând logaritmului $-3{,}37366$ este deci $0{,}000423 = 4{,}23 \cdot 10^{-4} = 10^{-3{,}37366}$.

Se mai aminteşte că:

$\log (a \cdot b) = \log a + \log b$

$\log (a/b) = \log a - \log b$

$\log a^n = n \log a$ $\quad \log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \log a$

$\log \frac{1}{a} = -\log a$ (fiindcă $\log \frac{1}{a} = \log 1 - \log a = 0 - \log a$)

$\log a = -\log \frac{1}{a}$, $\quad \log \frac{a}{b} = -\log \frac{b}{a}$

Exemplu numeric: Să se calculeze valoarea expresiei:

$$\underline{(0{,}25)^{0{,}3}}$$

Din tabelă se scoate $\log 0{,}25 = \bar{1}{,}39794$. Se transformă în logaritmul negativ corespunzător şi se înmulţeşte cu 0,3.

$$-0{,}60206 \times 0{,}3 = -0{,}18032.$$

Se transformă într'un logaritm cu mantisă pozitivă:

$$= \bar{1}{,}81938.$$

Numărul corespunzător este 0,6597 (v. un exemplu în notele la tabela VI-2-d).

Logaritmi naturali (simbolul ln). Pentru valoarea bazei e v. tabela X-7-c. Când în soluţia unei probleme apare o expresie conţinând $\ln a$, valoarea numerică se poate calcula cu ajutorul unei table de logaritmi obişnuite, cu baza 10, prin convertirea:

$$\ln a = 2{,}3026 \log a = \frac{1}{0{,}4343} \log a.$$

Invers $\log a = 0{,}4343 \ln a$.

Pentru a afla numărul corespunzând unui logaritm natural negativ, se trece în logaritm decadic prin înmulţire cu factorul 0,4343, se face cologaritmul mantisei, se adaugă o unitate la caracteristică şi se schimbă semnul (fiindcă $-\log a = \log 1/a$). Numărul corespunzător este cel căutat.

Scanned with OKEN Scanner

X-7-c. Câteva constante numerice

Constantă	Valoare	Constantă	Valoare	Constantă	Valoare
π	3,141593	π^3	31,00628	e	2,718282
$1/\pi$	0,318310	$1/\pi^3$	0,032252	$1/e$	0,367879
π^2	9,869604	$\sqrt[3]{\pi}$	1,464592	e^2	7,389056
$1/\pi^2$	0,101321	$1/\sqrt[3]{\pi}$	0,682784	$1/e^2$	1,135335
$\sqrt{\pi}$	1,772454	$\log_e \pi$	1,144730	$\sqrt{e}$	1,648721
$1/\sqrt{\pi}$	0,564190	$\log_{10} \pi$	0,497150		

X-7-d. Alfabetul rusesc

Litere ruseşti	Litere româneşti	Pronunţarea	Litere ruseşti	Litere româneşti	Pronunţarea
А, а	A, a	a	Р, р	R, r	er
Б, б	B, b	be	С, с	S, s	es
В, в	V, v	ve	Т, т	T, t	te
Г, г	G, g	ghe	У, у	U, u	u
Д, д	D, d	de	Ф, ф	F, f	ef
Е, е	E, e	ie	Х, х	H, h	ha
Ж, ж	J, j	je	Ц, ц	Ţ, ţ	ţ
З, з	Z, z	z	Ч, ч	—	ci
И, и	I, i	i	Ш, ш	Ş, ş	ş
Й, й	I, i	i	Щ, щ	—	şci
К, к	K, k	ca	Ъ, ъ	—	semn tare
Л, л	L, l	el	Ы, ы	Î	î
М, м	M, m	em	Ь, ь	—	semn moale
Н, н	N, n	en	Э, э	E, e	e
О, о	O, o	o	Ю, ю	—	iu
П, п	P, p	pe	Я, я	—	ia

X-7-e. Alfabetul grecesc

Alfa	Α, α	A, a	Niu	Ν, ν	N, n
Beta	Β, β	B, b	Xi	Ξ, ξ	X, x
Gama	Γ, γ	G, g	Omicron	Ο, ο	O, o
Delta	Δ, δ	D, d	Pi	Π, π	P, p
Epsilon	Ε, ε	E, e	Ro	Ρ, ρ	R, r
Zeta	Ζ, ζ	Z, z	Sigma	Σ, σ	S, s
Eta	Η, η	E, e	Tau	Τ, τ	T, t
Teta	Θ, θ	Th, th	Ipsilon	Υ, υ	U, u
Iota	Ι, ι	I, i	Fi	Φ, φ	Ph, ph
Kapa	Κ, κ	K, k	Hi	Χ, χ	Ch, ch
Lambda	Λ, λ	L, l	Psi	Ψ, ψ	Ps, ps
Miu	Μ, μ	M, m	Omega	Ω, ω	O, o

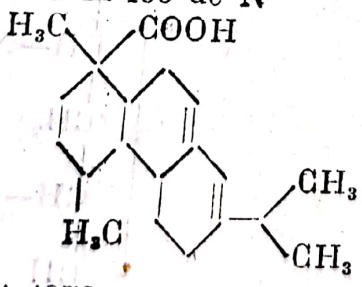
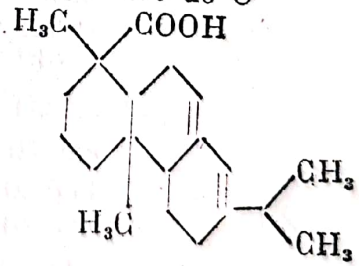
INDEX ALFABETIC
pentru volumele I şi II
A

Abundenţa elementelor în straturile exterioare *45*, 46
— — pe pământ 45
Aburi, proprietăţi termodinamice 1468
— saturaţi, densitate 1468
— — entalpie 1468
— — entropie 1468
— — viscozitate absolută 1864
— supraîncălziţi, capacitate calorică 1471
— — viscozitate absolută 1864
Acetaldehidă, densitatea soluţiilor 1136
Acetic, acid, constanta de disociere termodinamică 1750
— — densitate 1061
— — densitatea soluţiilor 1129
— — presiuni de vapori 1362
Acetilenă, densitate 1059
— factor de compresibilitate 1267
— solubilitate în apă 1226
— — în sol. saturată de NaCl 1231
Acetonă, densitate 1062
— densitatea soluţiilor 1136
— presiuni de vapori 1362
Aciditate liberă, la grăsimi 688, *719*
Acizi, călduri de diluare 1603
— — — disolvare 1603
— — — neutralizare 1593, *1596*
— exponenţi de ionizare 1750
— reactivi pentru analiză 781
Acizi anorganici, constante de disociere 1744
Acizi anorganici, coroziune 2005
— — densitatea soluţiilor 1065
Acizi graşi, conţinuţi în grăsimi 688, *721*
— — greutate moleculară medie 688, *721*
— — indice de aciditate 688, *721*
— — — — iod 688, *719*
— — punct de solidificare 688, *721*
— — punct de topire 688
— — titru *721*
Acizi organici, constante de disociere 1746
— — coroziune 2021
— — densitatea soluţiilor 1128
— — — sol. sărurilor 1131
— — derivaţi, coroziune 2021
— — solubilitatea sărurilor 1202
— — solubilităţi 1205
Acizi polibazici, constante de disociere 1750, *1767*
Aer, capacităţi calorice 1472
— factor de compresibilitate 1264
— necesar pentru ardere 1997
— — — — calcul 1997
— solubilitate în apă 1224, 1226
— viscozitate cinematică 1863
— — dinamică 1863
Aer umed, reducerea volumului la condiţii normale 1257
Aer uscat, densitate 1050
Afinităţi pentru electroni 53
Agenţi de uscare pentru gaze 892
Albumină, densitatea soluţiilor 1137

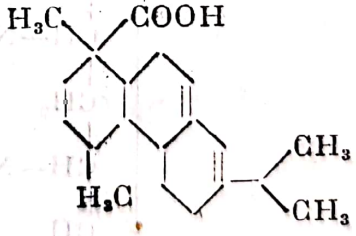
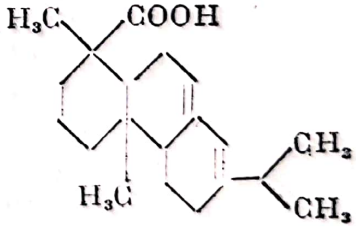
Notă : Paginile scrise cursiv se referă la note.

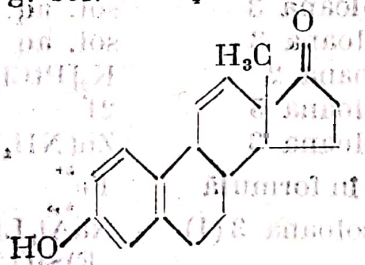
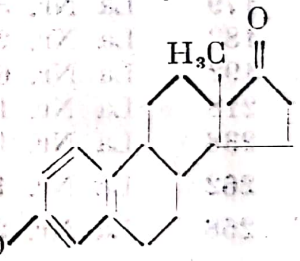
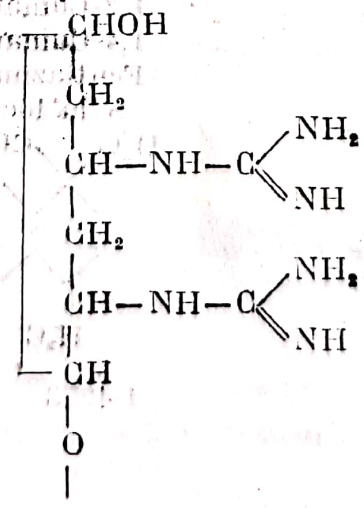
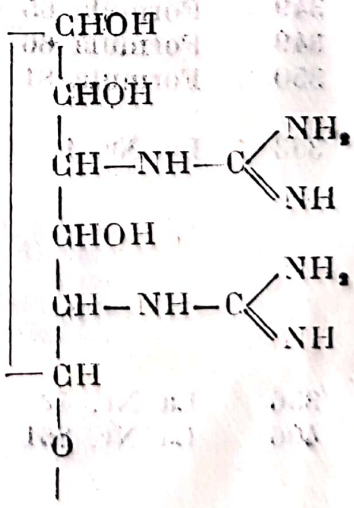
Scanned with OKEN Scanner

ERATA la volumul I

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
1	12 de sus	golului	globului
6	Jos, colț stânga	Fr	Fr
9	Coloana 3, rândul 7 de sus	1,98718	1,9865
51	Coloana 2, rândul 2 de jos	A	Ar
56	La Nr. 52 Te	L2R6...	L2...R6
59	Coloana 3, rândul 3 de jos	...încă un O...	...încă un O'...
67	11 de sus — Mesitilenă	$CH_3(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_2$
70	Coloana 1, rândul 2 de jos	C≡N	C≡C
70	Coloana 1, rândul 1 de jos	C≡C	C≡N
73	3 de jos	mai lungi	mai scurte
73	2 de jos	mai scurte	mai lungi
80	Coloana 3, rândul 9 de sus	0,184	1,84
80	Coloana 3, rândul 10 de sus	0,184	1,94
83	7 de jos	$C_4H_{10}O$	C_4H_6O
84	2 de sus	$C_8H_8O_2$	C_8H_8O
93	Coloana 6, rândul 14 de sus	β^-	β^+
96	Coloana 6, rândul 10 de jos	—	*K*
115	8 de jos	**NUCLARE**	**NUCLEARE**
123	Coloana 2, rândul 4 de sus	cl. ace. inc.	mcl. ace. inc.
133	La Nr. 26, coloana 3	sol. aq. 80 : 39,71	sol. aq.80° : 39,71
162	La Nr. 16	P_4S (P_2S_3)	P_4S_6(P_2S_3)
179	La Nr. 32, coloana 3	sol. aq. 100°;	sol. aq. 100° : 100;
183	La Nr. 21, coloana 3	sol. aq. 13 : 246;	sol. aq. 13° : 246;
192	La Nr. 6, coloana 2	$K_2[PtCl]_2$	$K_2[PtCl_6]_2$
218	La Nr. 19, coloana 5	21	31
238	La Nr. 11, coloana 3	$Zn(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	$Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
262	La Nr. 155p, în formulă	Fe^{3+}	Fe^{3+}
268	La Nr. 202, coloana 3 (I)	$NaAl_3LiB_3[(O,OH,F)SiO_4)_6 \cdot (OH)_{0...2}$	$NaAl_3LiB_3[(O,OH,F)SiO_4]_6 \cdot OH)_{0...2}$
276	Coloana 2, rândul 10 de jos	2	2,3
276	Coloana 2, rândul 7 de jos	4,3	5,51
277	Coloana 4, rândul 2 de jos	9,23	8,35
330	Rândul 18 și 17 de jos	1,2-propantiol	1,2-propanditiol
349	Formula 65	1,2-Cumaran	1,2-Cromen
349	Formula 66	1,4-Cumaran	1,4-Cromen
350	Formula 81	Fentiazină când S în loc de N	Fentiazină când S în loc de O
353	La Nr. 1		
56	La Nr. 42	1,4273	n_D^{20} 1,4273
06	La Nr. 861	—	p.t. 99;

ERATA la volumul I

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
1	12 de sus	golului	globului
6	Jos, colţ stânga	Fr	Fr
9	Coloana 3, rândul 7 de sus	1,98718	1,9865
51	Coloana 2, rândul 2 de jos	A	Ar
56	La Nr. 52 Te	**L2R6...**	**L2...R6**
59	Coloana 3, rândul 3 de jos	...încă un O...	...încă un O′...
67	11 de sus — Mesitilenă	$CH_3(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$
70	Coloana 1, rândul 2 de jos	C≡N	C≡C
70	Coloana 1, rândul 1 de jos	C≡C	C≡N
73	3 de jos	mai lungi	mai scurte
73	2 de jos	mai scurte	mai lungi
80	Coloana 3, rândul 9 de sus	0,184	1,84
80	Coloana 3, rândul 10 de sus	0,184	1,94
83	7 de jos	$C_4H_{10}O$	C_4H_6O
84	2 de sus	$C_8H_8O_2$	C_8H_8O
93	Coloana 6, rândul 14 de sus	β^-	β^+
96	Coloana 6, rândul 10 de jos	—	*K*
115	8 de jos	**NUCLARE**	**NUCLEARE**
123	Coloana 2, rândul 4 de sus	cl. ace. inc.	mcl. ace. inc.
133	La Nr. 26, coloana 3	sol. aq. 80: 39,71	sol. aq.80° : 39,71
162	La Nr. 16	P_4S (P_2S_3)	P_4S_6(P_2S_3)
179	La Nr. 32, coloana 3	sol. aq. 100° ;	sol. aq. 100° : 100 ;
183	La Nr. 21, coloana 3	sol. aq. 13 : 246 ;	sol. aq. 13° : 246 ;
192	La Nr. 6, coloana 2	$K_2[PtCl]_2$	$K_2[PtCl_6]_2$
218	La Nr. 19, coloana 5	21	31
238	La Nr. 11, coloana 3	$Zn(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	$Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
262	La Nr. 155p, în formulă	$Fe^{3+}_{6,5}$	$Fe^{3+}_{6,5}$
268	La Nr. 202, coloana 3 (I)	$NaAl_3LiB_3[(O,OH,F)SiO_4)_6 \cdot (OH)_{0...2}$	$NaAl_3LiB_3[(O,OH,F)SiO_4]_6 \cdot (OH)_{0...2}$
276	Coloana 2, rândul 10 de jos	2	2,3
276	Coloana 2, rândul 7 de jos	4,3	5,51
277	Coloana 4, rândul 2 de jos	9,23	8,35
330	Rândul 18 şi 17 de jos	1,2-propantiol	1,2-propanditiol
349	Formula 65	1,2-Cumaran	1,2-Cromen
349	Formula 66	1,4-Cumaran	1,4-Cromen
350	Formula 81	Fentiazină când S în loc de N	Fentiazină când S în loc de O
353	La Nr. 1		
356	La Nr. 42	1,4273	n_D^{20} 1,4273
406	La Nr. 861	—	p.t. 99 ;

Pag.	Rândul sau numărul	în loc de	se va citi
407	La Nr. 881	$p.f._{760}$ 7,6	$p.f._{760}$ 8,6
411	La Nr. 949	1 ,29	186,29
411	La Nr. 950	15 , 6	153,26
413	La Nr. 986	$p.f._{56}$ 8,2 ;	$p.f._{756}$ 8,2 ;
470	La Nr. 1040	**-Dietoxi-azobenzen**	**40 4,4'-Dietoxi-azobenzen**
483	La numărul 2159	$p.f._{17}$ 750	$p.f._{17}$ 150
489	La Nr. 2278	pr. v.	pr. rș.-port.
493	La Nr. 2334	$(HO)\cdot C_6H_3\cdot COOH\cdot H_2O$	$(HO)_2\cdot C_6H_3\cdot COOH\cdot H_2O$
499	La Nr. 2446	$CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot CH_2OH$	$CH_3\cdot(CH_2)_{10}\cdot CH_2OH$
519	La Nr. 2757, în formulă	$CH_3\cdot[CH(CH_3)\cdot(CH)_3]_3\cdot$	$CH_3\cdot[CH(CH_3)\cdot(CH_2)_3]_3\cdot$
524	La numărul 2844	*Acido-ftalic*	*Acid o-ftalic*
531	La Nr. 2955	$(CH_3COO)_3C_3H_5$	$(C_4H_9COO)_3C_3H_5$
531	Coloana 1, rândul 1 de jos	v... nr. 99	v... nr. 199
537	La Nr. 3057	**p.t.** 212 ;	**p.t.** 212 ;
537	La Nr. 3060	*Amestecul cetor*	*Amestecul celor*
569	La Nr. 3553	$p.f._{10}$ 117,2	**p.f.** 117,2
573	La Nr. 3612	$d_4^{32,6}$ 0,844	$d_4^{23,6}$ 0,844
577	La Nr. 3668	**p.t.** 283	**p.t.** 272...273
577	La Nr. 3668	**pt.** 287	**p.t.** 283
581	La Nr. 3742	g, sol. HSO_4	g, sol. H_2SO_4
601	La Nr. 4079		
609	La Nr. 4210	**3-oxi-1-metoxi...**	**3-oxi-4-metoxi...**
627	La Nr. 4475	p_4^{20} 0,932	d_4^{20} 0,932
631	La Nr. 4518	...]$^{(1,3)}$-*biciclohexan)*	...]$^{(1,4)}$-*biciclohexan)*
631	La Nr. 4527	$d_4^{16,1}$;	d_{15}^{15} 1,1372 ;
637	La Nr. 4603, în formulă (Streptomicină)		

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
652	La Nr. 4852	410,20	420,20
663	La numărul 5044	p.t. 148	p.t. 207...208
665	La Nr. 5085	$n_D^{t^3}$ 1,4252	$n_D^{17,3}$ 1,4252
671	La Nr. 5204	p.f $_{17}$	p.f. 17
671	La Nr. 5208	... ; p.f $_{40}$ at. 20 sol...	... ; p.f. $_{40}$ at. 20 ; sol...
674	La Nr. 5255	**1,3,-Trimetil**...	**1,3,5-Trimetil**...
674	La Nr. 5258	$CH_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$	$C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$
675	La Nr. 5280	p.t. 131 (61)	p.t. 121 (61)
679	La Nr. 5344	266,53	366,53
736	Coloana 4, rândul 11 de jos	..., *p*-α-pinen, ...	.... *l*-α-pinen, ...
744	Coloana 3, rândul 15 de jos	d^5 0,92...0,96	d^{15} 0,92...0,96
759	Coloana 7, ultimul rând „indice de brom ~90 se referă numai la „Ulei de pin"		
813	Coloana 1, la Nr. 3	NO_{3-}	NO_3^-
814	Coloana 1, la Nr. 5	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
821	Coloana 5, rândul 2 de jos	Fe_2	Fe
821	Coloana 5, rândul 1 de jos	SiO	SiO_2
832	Coloana 3, rândul 18 de sus	$Fe_4[Fe(CN)_6]$	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
832	Coloana 3, rândul 4 de jos	$Fe(SCN)_2$	$Fe(SCN)_3$
836	Coloana 2, rândul 15 de sus	H $[SiF_6]$	$H_2[SiF_6]$
842	Coloana 4, rândul 2 de jos	$Na_2Sn(OH_4)$	$Na_2Sn(OH)_4$
843	Coloana 5, rândul 7 de jos	Hg_2^{3+}	Hg_2^{2+}
848	Coloana 2, rândul 7 de sus	$MnCl_2^+$	$MnCl_2$
852	Coloana 5, rândul 7 de jos	Tl^{4+}	Tj^{4+}
856	Coloana 3, rândul 13 de jos	T^{4+} T^{6+}	Te^{4+}, Te^{6+}
868	Coloana 3, rândul 1 de sus	$Al(OH)_4$	$Al(OH)_4^-$
872	Coloana 5, rândul 1 de jos	SiF_6^4	SiF_6^{2-}
872	Coloana 6, rândul 3 de jos	PO_2	PO_3^-
882	Coloana 2, la Nr. 5	R—O—CONR′	R—O—CONHR′
892	Titlul IV-3.	**Operații auxiliare ale analizei calitative**	**Operații auxiliare ale analizei cantitative**
925	Coloana 2, rândul 2 de sus	Hg $(C_{12}H_0ONS)_2$ [2])	Hg $(C_{12}H_{10}ONS)_2$ [2])
952	Coloana 8, rândul 1 de sus	3,51	+3,51
970	Rândul 13 de sus	curba I	curba II
984	Coloana 1, rândul 20 de sus	K CrO_4	K_2CrO_4
986	Coloana 1, rândul 8 de jos	Pb^+	Pb^{2+}
993	Coloana 3, rândul 2 de sus	Hg^{2+}, Hg^{2+}	Hg^{2+}, Hg_2^{2+}
1024	Coloana 7, rândul 10 de sus	06 038	07 038
1024	Coloana 7, rândul 12 de jos	06 553	05 553
1024	Coloana 7, rândul 7 de jos	04 839	04 829
1024	Coloana 5, rândul 3 de jos	04 142	04 143
1028	Coloana 4, rândul 17 de sus	07 960	06 960
1037	Coloana 5, rândul 13 de sus	11,2	11,5
1040	Coloana 8, rândul 16 de jos	242,3	342,3

Scanned with OKEN Scanner

ERATA la volumul II

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
1051	Tabela V-1-c, rând 11	Cum greutatea specifică a...	Cum densitatea...
1059	Benzen, col. 3, rând 1	0.0012	0,00012
1110	Tabela 125	$Tl(NO_3)_2$	$Tl(NO_3)_3$
1127	Tabela 6, col. 7, rând 9	0,8 0	0,820
1136	Tabela 24, col. 6, rând 3	106,790	105.790
1141	Col. 1, rând 1 de jos	$K\,CrO_4$	K_2CrO_4
1150	Formula (19)	$d = \frac{G_a - G_l}{v_c}$	$d_t^t = \frac{G_a - G_l}{v_c}$
1160	La HJ, col. 4, rând 2 de jos	— 8°	—48°
1161	La H_2SO_4, col. 6, rând 5 de sus	35,5°	—35,5°
1161	La HNO_3, rând 1 de sus	H_2O	$3H_2O$
1161	Intre col. 8 și 9, rând 1 și 2 de jos	140° 10° 96,8 88,4	140° | 10° 96,8 | 88,4
1162	La LiCl, col. 2, rând 2	—16 °	—16,5°
1162	La LiBr, col. 3, rând 2	0	4°
1162	La Li_2SO_4, col. 2, rând 2	—1 °	—16°
1162	La Li_2CO_3, col. 5, rând 2	7 °	75°
1163	La NaOH, col. 9, rând 5	15 °	159°
1166	La $NaNO_3$, rând 5	NaNO	$NaNO_3$
1174	La $BeSO_4$, col. 9	$6HO_2$	$6H_2O$
1176	La $CaSO_4$, rând 3 de jos	CaSO	$CaSO_4$
1176	La $CaCO_3$ col. Aragonită	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
1176	La SrF_2, col. 4, jos	$11,9 \cdot 10^{-4}$	$11,9 \cdot 10^{-3}$
1178	Tabelă, col. 4, $BaSO_4$	$170 \cdot 10^{-3}$	$170 \cdot 10^{-6}$
		$230 \cdot 10^{-3}$	$230 \cdot 10^{-6}$
		$240 \cdot 10^{-3}$	$240 \cdot 10^{-6}$
		$336 \cdot 10^{-3}$	$336 \cdot 10^{-6}$
		$390 \cdot 10^{-3}$	$390 \cdot 10^{-6}$
1188	Sus, col. 7, rând 1	20	$204 \cdot 10^{-2}$
1192	La mijloc, sub $Mg(OH)_2$, col. 3	$0,107 \cdot 10^{-3}$	$0,107 \cdot 10^{-3}$
1231	In tabelă, col. 15, rând 1	7	73
1234	Rând 17 de jos	g/	g/l
1235	Rând 11 de sus	pt. V	pt. VII
1235	Rând 3 de jos	(*d* este...	(*dt* este...
1244	Rând 4 de jos	1000 grade-l	1000 grade-dal
1259	Col. 1, rând 8 de sus	21,	21,4
1275	Ecuația (17)	$V_c = k[P]^{1,2}/T_c{}^{,3}$	$V_c = k[P]^{1,2}/T_c^{0,3}$
1303	Rând 1 de sus	$l_t = l_0(1 + a_t + t^2)$	$l_t = l_0(1 + at + bt^2)$
1309	Col. 8, rând 2 de jos	4 0	450
1345	Col. 7, rând 2 de jos	46,4	46.5

Scanned with OKEN Scanner

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
1349	Col. 1, rând 2 de jos	C_3H_6O	C_3H_8O
1355	Col. 4, rând 20 de jos	4336,00	4636,00
1368	Col. 5, rând 18 de jos	225,00	255,00
1369	In diagramă, scara din stânga sus, citeşte 1000		
1382	In diagramă citeşte, 15 %, 20 %, 24 %.		
1385	Ultima col. rând 3 de jos	$Na_2CO_3\cdot$	$Na_2CO_3\cdot 7H_2O$
1393	Rând 23 de jos	(tabela VI-5-e.)	(tabela VI-5-e_5)
1397	Rând 11 de sus	$\frac{1}{T_r}=1{,}569$	$\frac{1}{T'_r}=1{,}569$
1400	Col. 3, rând 3 de sus	C_5H_3N	C_5H_5N
1402	Col. 1, rând 3 de sus	$NaNH_4HPO$	$NaNH_4HPO_4$
1412	Col. 1, rând 6 de sus	$K_2CO_31\cdot\frac{1}{2}H_2O$	$K_2CO_3\cdot 1\frac{1}{2}H_2O$
1424	Col. 3, rând 3 de sus	160,6	160,65
1425	Col. 10, rând 6 de sus	67,2	67,25
1459	Col. 1, rând 2 de sus	$C_{10}H$	$C_{10}H_8$
1464	Col. 1, rând 18 de jos Benzofenonă	$C_{13}H_{10}O_3$	$C_{13}H_{10}O$
1465	Col. 1, rând 4 de jos	$C_4H_7O_2C$	$C_4H_7O_2Cl$
1477	Text, rând 3 de jos	diagrama VI-8-	diagrama VI-8-i
1493	Formula (5), dreapta	$L_v=\frac{R\cdot T_f^2\cdot M}{1000\ E}$	$L_v=\frac{R\cdot T_f^2\cdot M}{1000\ E_f}$
1506	Col. 3, la nr. 13	aq. 600	aq. 1600
1513	Col. 4, la nr. 5	10...11 subl.	~ 10...11 subl.
1536	Col. 3, la nr. 33 (la K_2SO_4)	aq. 1400	aq. 400
1545	Col. 4, la nr. 6	8,0 la 1300°	38,0 la 1300°
1549	Col. 2, la nr. 27 (la Sr)	12,2	~ 2,2
1553	Col. 4, la nr. 39	22(Te)	22(Te_2)
1578	Col. 2, rând 1 de jos (nr. 40)	C H O N S	$C_6H_{12}O_4N_2S_2$
1594	Tabelă cap col. 6	$\frac{1}{2}$ H CO_3	$\frac{1}{2}H_2CO_3$
1603	Col. 1, rând 1 şi 3 de jos	ΔH	ΔH_s
1603	Col. 7, rând 1 de jos	+0,00	+0,002
1606	Col. 8, rând 9 de jos	4 6	4,6
1644	Rând 3 de jos, fracţia doua	$\frac{T(\Delta H/\mathrm{d}T)-\Delta H}{T^2}$	$\frac{T(\mathrm{d}\Delta H/\mathrm{d}T)-\Delta H}{T^2}$
1652	Ultimul rând de jos (notă)	K_p^0	K_{p_0}
1665	Rând 4 de sus	..., la 100 °C	..., la 1000 °C
1684	Col. 3, rând 4	$p_{80,6°}=\ldots$	$p_{30,5°}=\ldots$
1730	Cap col. 9	5 °C	25 °C
1732	Col. 1, rând 10 de jos	KB O_3	$KBrO_3$
1769	Rând 8 de sus	C_{RH}	$C_{RH^\pm}$
1769	Rând 8 de sus	$\ldots C-b-C_{HO^-}\ldots$	$\ldots C-b+C_{HO^-},\ldots$
1787	Rând 13 de sus	..., ionii C^- sunt...	..., ionii Cl^- sunt...
1790	Ecuaţia de jos (12)		$E=2t\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$

Scanned with OKEN Scanner

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
1791	Ecuaţia de sus (13)		$E = \pm l_{\pm} \frac{n}{n_{\pm}} \frac{RT}{z_{\pm}F} \ln \frac{a_2}{a_1}$
1794	Rând 5 de sus	P_H	P_{H_2}
1820	Col. 2, ultimele 6 rânduri	se vor ridica cu un rând mai sus	
1834	Ecuaţia (33)	$E = 0{,}059\ H + 0{,}029 \log P$	$E = 0{,}059\ pH + 0{,}029 \log P$
1842	Rând 1 de sus	981 cm $^{-2}$	981 cm·s^{-2}
1842	Col. 4, rând 2	58,	58,3
1842	Col. 4, rând 3	92,	92,5
1842	Col. 4, rând 6	411,	411,5
1842	Col. 4, rând 8 de jos	772,	772,2
1842	Col. 4, rând 7 de jos	738,	738,9
1842	Col. 4, rând 3 de jos	546,	546,4
1843	Tabela VIII-1-b$_2$, dreapta jos	7,8	67,8
1857	Col. 4, rând 5 de sus	$C_3H_1O_2N_2$	$C_3H_4O_2N_2$
1866	Tabela VIII-2-g, cap col. 4	$\nu_0 \cdot 10^6$	$\nu_{20} \cdot 10^6$
1868	Cap col. 3, 6, 9 şi 12	$\eta\ \eta_0$	η/η_0
1869	Tabela VIII-2-k, col. 14, rând 2 de jos	0,21	0,217
1869	Tabela VIII-2-k, col. 14, rând 1 de jos	0,31	0,316
1869	Tabela VIII-2-l, col. 10, rând 5 de jos	0,524	0,5242
1882	Linia „sticle“ col. 1000 °C, jos	$1 \cdot 10'$	$1 \cdot 10^4$
1882	La Minerale, col. 1300°, rând 1 de sus	8,00	28,00
1890	Formula (6)	$\eta_{red} = \eta_{sp}\ c$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
1895	Cap col. 4	cm^2·d-1	cm^2·d^{-1}
1900	Col. 1, rând 4 de sus	L *)	Li *)
1900	Col. 8, rând 2 de sus	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$
1900	Col. 5, rând 5 de jos	S *)	Sr *)
1911	Col. 1, rând 9 de jos	Hemimelten	Hemimeliten
1933	Rând 1 sub ecuaţia (11)	R_γ	R_λ
1933	Rând 5 sub ecuaţia (11)	r_γ	r_λ
1938	Ultimul rând	67163, Å	6716,3 Å
1949	Col. 1, rând 7 de sus	$AuCl_3$	AuCl
1949	Col. 1, rând 8 de sus	AuCl	$AuCl_3$
1950	Col. 6, rând 19 de jos	L 1,21	+ 1,21
1951	Col. 4, rând 10 de sus	$ZrS\ O_4$	$ZrSiO_4$
1960	Col. 3, rând 12 de sus	1... 5	1...2,5
1967	Col. 5, rând 5 de sus	0,50	0,509
1980	Col. 10, rând 5 de jos	1,60	1,66
1984	Col. 4, rând 12 de sus	144	114
1985	Col. 11, rând 2 de sus	3232	3132
1997	Tabela IX-5-a, col. 5, rând 5 de sus	2,89	2,892

Scanned with OKEN Scanner

Pag.	Rândul sau numărul	In loc de	se va citi
1997	Tabela IX-5-a, col. 6, rând 4 de jos	24,59	24,596
2021	Rând 11 de jos	$\ldots a_2$, b și $d_1\ldots$	$\ldots a_2$, b și $c_1\ldots$
2032	Rând 12 de sus	microscopică	macroscopică
2063	Col. 1, rând 1 de jos	clorură de fenarsaz	clorură de fenarsazină
2066	Col. 1, rând 3 de sus	E, W, I	E, W, U
2066	Col. 1, rând 4 de jos	f_0 g	f_0, g
2066	Col. 1, rând 3 de jos (factorul lui van't Hoff)		i
2067	Col. 1, rând 7 de sus	$\overset{y}{x}$	n_x^y
2067	Col. 3, rând 4 de jos	l	fl
2070	Col. 3, căsuța 6 de sus		$L^{-1}FT^2$
2070	Col. 5, căsuța 3 de jos	$\frac{}{80665} = \ldots$	$\frac{1}{980\,665} = \ldots$
2070	Col. 5, căsuța 2 de jos	$\frac{1}{80665}\ldots$	$\frac{1}{9{,}80665} = \ldots$
2075	Col. 3, rând 5 de jos	^3N	m^3N
2079	Col. 1, rând 1 de jos	μ	ν
2083	Col. 3, rând 2 de sus	$\frac{\text{erg}}{\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{grd}}$	$\frac{\text{erg}}{\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{grd}}$
2110	Col. 3, rând 2 de sus	$^{2/3} = \ldots$	$a^{2/3} = \ldots$
2110	Col. 3, rând 4 de sus	$\left(\frac{a}{b}\right)^n = \frac{a^m}{b}$	$\left(\frac{a}{b}\right)^m = \frac{a^m}{b^m}$

Scanned with OKEN Scanner

(. . .) **Manualul Inginerului Chimist**, Vol. II, Ed. I, Bucureşti, Editura Tehnică, 1952, 1104 pag. + 37 fig.; form. 152×215 mm., 65 lei (legat în pânză). Tip. Centrul Poligrafic Nr. 2, Unitatea 2; dat în lucru 15.VII.1951, bun de tipar 10.VI.1952; hârtie velină 50 g/m², 610×860/16, coli de tipar 69, coli de editură 107.
Comanda 170.—7746/1951.

Pentru bibliotecile mici, indicele de clasificare zecimală este 66.

Scanned with OKEN Scanner